

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CL.

I. *Ueber die Schwingungen der rechteckigen, insbesondere der quadratischen Luftplatten;*
von August Kundt.

In einer kurzen Abhandlung in der Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich Bd. XIII, S. 317 bis 337 ¹⁾ habe ich eine Methode bekannt gemacht, die Eigenschwingungen einer dünnen, ebenen und begränzten Luftschicht, einer „Luftscheibe“ oder „Luftplatte“ zu erregen und die Schwingungsformen durch eingestreutes Korkpulver dem Auge sichtbar zu machen. Seit jener Zeit suchte ich die Schwingungsformen der Luftplatten genauer zu ermitteln, um die Ergebnisse des Versuchs mit der Theorie zu vergleichen. Während ich anfangs durch die Mannigfaltigkeit und Complicirtheit der Staubfiguren einigermassen verwirrt war, gelang es dann später, nachdem größere Sicherheit und Uebung in experimenteller Hinsicht erworben war, alle Erscheinungen leicht und übersichtlich an der Hand der Theorie zu ordnen.

Im Folgenden theile ich die Resultate der Untersuchung der rechteckigen, speciell der quadratischen Luftplatten mit. Es ist nöthig, der Beschreibung der Versuche die Theorie der Schwingungen der Luftplatten voranzuschicken. Dieselbe bietet weder irgend Schwierigkeiten, noch wesentlich Neues; sie schließt sich sehr eng an die Theorie der Schwingungen der Membranen an, über die Lamé ²⁾

1) Cf. auch diese Annalen Bd. 137, S. 456.

2) *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides.*

Poggendorff's Annal. Bd. CL.

und Riemann¹⁾ zu vergleichen sind. Die Differentialgleichung für die Schwingungen der Luftplatten ist direct aus der allgemeinen Schallgleichung zu entnehmen; die Integration derselben ist ohne Weiteres auszuführen, wenn die Gränzbedingungen festgestellt sind. Was zu thun blieb war hauptsächlich eine Discussion der particulären Integrale, welche periodische Schwingungen darstellen, soweit eine solche Discussion physikalisches Interesse bietet.

Bei der Experimentaluntersuchung handelt es sich im Wesentlichen um zwei Fragen, erstens ob die „*Schwingungsformen*“ der Luftplatten in Uebereinstimmung sind mit der Theorie, zweitens ob die „*Schwingungszahlen*“ der einzelnen Töne ihrem absoluten Werthe nach mit den von der Theorie geforderten stimmen. Es wird gezeigt, daß das Erstere der Fall ist. Besonderes Interesse bietet der letzte Punkt. Es haben die genauen Versuche von Bourguet und Bernard²⁾ gezeigt, daß die wirklichen Intervalle, welche sich für die Eigenschwingungen einer quadratischen Membran ergeben, nicht stimmen mit den von der Theorie geforderten. Die wirklichen Intervalle sind größer als diejenigen, welche die Theorie giebt.

Bei den Membranen kann dies einestheils von ungleichmäßiger Spannung in den verschiedenen Richtungen, sodann davon herrühren, daß der Rand, an dem die Membran befestigt ist, nicht absolut fest ist.

Bei den Luftplatten kann man, wie im experimentellen Theil gezeigt wird, nicht nur die wirklichen und theoretischen Intervalle, sondern die *absoluten* Schwingungszahlen, wie sie die Theorie fordert und der Versuch ergiebt, vergleichen. Man kann also in der Vergleichung zwischen Theorie und Erfahrung einen wesentlichen Schritt weiter gehen. Für die ganz geschlossenen Luftplatten sind jedenfalls auch alle der Theorie zu Grunde liegenden Annahmen sehr gut erfüllt; das schwingende Medium, die Luft, hat nach allen Seiten gleiche Elasticität, und die die Luft-

1) Partielle Differentialgleichungen, herausgegeben von Hattendorff.

2) *Ann. de chim. et de phys.* LX 449 — 497

platte
jeden
sehen
austau
stören
ten si
für Fl
gleich
dürfte
wieser
die w
der Th
stimme
solche
geben
nicht

Es
lich d
Platte
sollen
übere
entwe
munic
äußen
es ka
sen s
den l
„gesc
weis

In
nur I
recht
gleich
Luftp
1) D

platten einschließenden und begränzenden Wände sind jedenfalls im Verhältniß zur Luft als absolut fest anzusehen. Nur die innere Reibung der Luft und der Wärmeaustausch können wie bei den tönenden Luftsäulen¹⁾ von störendem Einfluß seyn. Die ganz geschlossenen Luftplatten sind daher jedenfalls vor allem geeignet, um bei ihnen für Flächenschwingungen Theorie und Wirklichkeit zu vergleichen. Das Hauptresultat der folgenden Untersuchung dürfte in der That daher auch darin liegen, daß nachgewiesen wird, daß für die ganz geschlossenen Luftplatten die wirklich beobachteten Schwingungszahlen mit den von der Theorie geforderten meist auf weniger als 1 Proc. übereinstimmen. Für die am Rande offenen Luftplatten ist eine solche Uebereinstimmung von vornherein aus später anzugebenden Gründen nicht zu erwarten und in der That auch nicht gefunden.

§. 1.

Eine „*Luftplatte*“ nenne ich im Folgenden eine unendlich dünne, zwischen zwei gleich großen, ebenen und festen Platten eingeschlossene Luftschicht. Die festen Platten sollen so übereinander gelegt seyn, daß ihre Ränder genau übereinander liegen. Die Luftplatte kann an ihrem Rande entweder „*offen*“ seyn, d. h. mit der äußeren Luft communiciren, oder „*geschlossen*“ (gedackt), d. h. von der äußeren Luft durch feste Ränder abgeschlossen seyn, oder es kann ein Theil des Randes offen, der andere geschlossen seyn. Luftplatten der ersteren Art sollen im Folgenden kurz „*offene Luftplatten*“, solche der zweiten Art kurz „*geschlossene Luftplatten*“, diejenigen der dritten Art „*theilweis geschlossene Luftplatten*“ heißen.

In der unendlich dünnen Luftscheibe sollen die Theilchen nur Bewegungen in der Ebene der Scheibe und nicht senkrecht zu derselben ausführen können. Die Differentialgleichung für die unendlich kleinen Schwingungen einer Luftplatte lautet alsdann

1) Diese Ann. Bd. 135, pag. 541 und Bd. 134, pag. 177.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) . \quad (1).$$

In derselben sind x und y rechtwinklige Coordinaten in der Luftplatte, von irgend einem Ursprung an gerechnet, t bedeutet die Zeit, c ist eine Constante (die Schallgeschwindigkeit) und

$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = u$ die Componente der Geschwindigkeit eines Lufttheilchens xy nach der x -Axe,
 $\frac{\partial \varphi}{\partial y} = v$, die Componente der Geschwindigkeit eines Lufttheilchens xy nach der y -Axe. Ausserdem ist bekanntlich

$$s = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

die Verdichtung der Luft im Punkte xy zur Zeit t .

Um für bestimmte Fälle die Gleichung zu integrieren, sind die Gränzbedingungen der Integration und die Anfangsbedingungen hinzuzufügen.

Gränzbedingungen für rechteckige Luftplatten: Es liege der Ursprung der Coordinaten in einer Ecke der rechteckigen Luftplatte, die eine Seite des Rechteckes a falle mit der x -Axe, die andere b mit der y -Axe zusammen.

Da nun bei „geschlossenen Luftplatten“ eine Geschwindigkeitscomponente senkrecht zu dem geschlossenen Rand nicht vorhanden seyn kann, so muß für jedes t

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= 0 \text{ seyn für } x=0 \text{ und } x=a \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= 0 \text{ seyn für } y=0 \text{ und } y=b \end{aligned} \right\} . \quad (1a).$$

Für „offene Platten“ machen wir analog der Behandlung der schwingenden Luftsäulen die Annahme, daß an den Rändern wohl Bewegung aber keine merklichen Dichtigkeitsveränderungen eintreten, also am Rande überall

$$s = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0.$$

Mithin muß

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

seyn für

$$\left. \begin{array}{l} x=0 \text{ und } x=a \\ y=0 \text{ und } y=b \end{array} \right\} \dots \dots (1b).$$

Das allgemeine Integral der Gleichung (1), welches periodische Schwingungen der Luftplatte darstellt, lautet mit Berücksichtigung der angegebenen Gränzbedingungen für geschlossene Platten

$$(2) \quad \varphi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ A_{mn} \cos c\pi t \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}} \right. \\ \left. + B_{mn} \sin c\pi t \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}} \right\} \cos m \frac{\pi}{a} x \cdot \cos n \frac{\pi}{b} y$$

und für überall am Rande offene Platten

$$(3) \quad \varphi = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ A_{mn} \cos c\pi t \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}} \right. \\ \left. + B_{mn} \sin c\pi t \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}} \right\} \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{b} y.$$

In diesen Reihen sind A_{mn} und B_{mn} Constanten, die durch den Anfangszustand der Bewegung für jedes Glied der Reihe zu bestimmen wären, m und n sind immer ganze positive Zahlen.

Die Reihe (2) stellt die Gesammtheit der möglichen Schwingungen einer rechteckigen geschlossenen Luftplatte, (3) diejenigen einer offenen dar; jedes einzelne Glied der Reihe stellt eine *einfache* Schwingung oder einen *einfachen Ton der Luftplatten* dar.

Sind die Luftplatten nicht überall am Rande offen oder überall geschlossen, so sind die Schwingungen durch ganz ähnliche Ausdrücke wie die obigen gegeben. Sind z. B. zwei gegenüberliegende und zwar die der x -Axe parallelen Seiten offen, die anderen geschlossen, so ist

$$(4) \quad \varphi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ A_{..} \cos c \pi t \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}} \right. \\ \left. + B_{..} \sin c \pi t \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}} \right\} \cos m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{b} y.$$

Sind zwei aneinander stoßende Kanten der Luftplatte geschlossen, die anderen offen, so erhält man

$$(5) \quad \varphi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ A_{..} \cos c \pi t \sqrt{\left(\frac{2m+1}{2a}\right)^2 + \left(\frac{2n+1}{2b}\right)^2} \right. \\ \left. + B_{..} \sin c \pi t \sqrt{\left(\frac{2m+1}{2a}\right)^2 + \left(\frac{2n+1}{2b}\right)^2} \right\} \cos \frac{2m+1}{2} \frac{\pi}{a} x \\ \cdot \cos \frac{2n+1}{2} \frac{\pi}{b} y.$$

Hier sind die beiden Kanten, welche im Ursprung der Coordinaten zusammenstoßen, geschlossen; wenn dieselben offen und die beiden anderen Kanten geschlossen sind, so tritt an die Stelle des cos in den beiden letzten Factoren ein sin.

Sind drei Kanten geschlossen und eine parallel der y -Axe offen, so hat man die Form

$$(6) \quad \varphi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ A_{..} \cos c \pi t \sqrt{\left(\frac{2m+1}{2a}\right)^2 + \frac{n^2}{b^2}} \right. \\ \left. + B_{..} \sin c \pi t \sqrt{\left(\frac{2m+1}{2a}\right)^2 + \frac{n^2}{b^2}} \right\} \cos \frac{2m+1}{2} \frac{\pi}{a} x \\ \cdot \cos n \frac{\pi}{b} y.$$

Sind endlich drei Seiten offen und eine parallel der y -Axe geschlossen, so ist

$$(7) \quad \varphi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ A_{..} \cos c \pi t \sqrt{\left(\frac{2m+1}{2a}\right)^2 + \frac{n^2}{b^2}} \right. \\ \left. + B_{..} \sin c \pi t \sqrt{\left(\frac{2m+1}{2a}\right)^2 + \frac{n^2}{b^2}} \right\} \cos \frac{2m+1}{2} \frac{\pi}{a} x \\ \cdot \sin n \frac{\pi}{b} y.$$

§. 2.

Jedes einzelne Glied der obigen Doppelreihe stellt eine *einfache* Schwingung der Luftplatten dar.

Für ganz geschlossene Platten sind die Schwingungszahlen der einfachen Töne der Platte gegeben durch den Ausdruck

$$(8) \quad N = \frac{1}{2} c \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}}.$$

Denselben Ausdruck erhält man für die Schwingungszahlen der ganz offenen Luftplatten und für Platten bei denen je zwei *gegenüberliegende* Kanten offen oder geschlossen sind.

Es folgt daher:

Ganz offene, ganz geschlossene und an zwei gegenüberliegenden Seiten offene und geschlossene rechteckige Luftplatten geben gleiche Tonreihen.

Zu beachten ist dabei nur, daß bei ganz offenen Platten diejenigen Schwingungen, bei denen eine der Zahlen m und n Null ist, nicht vorkommen, und für Gleichung (4) diejenige nicht, bei denen $n = 0$ ist.

Die Schwingungszahlen der Töne der Luftplatten mit zwei anliegenden geschlossenen Seiten sind

$$(9) \quad N = \frac{1}{4} c \sqrt{\left(\frac{2m+1}{a}\right)^2 + \left(\frac{2n+1}{b}\right)^2}.$$

Sind drei Seiten offen oder geschlossen, so ist

$$(10) \quad N = \frac{1}{4} c \sqrt{\left(\frac{2m+1}{a}\right)^2 + \left(\frac{2n}{b}\right)^2}.$$

Hier ist von den beiden Kanten b die eine offen, die andere geschlossen, sollen von den Kanten a die eine offen, die andere geschlossen seyn, so ist

$$(11) \quad N = \frac{1}{4} c \sqrt{\frac{2m^2}{a^2} + \left(\frac{2n+1}{b}\right)^2}.$$

Hat man eine quadratische Luftplatte, ist also $a = b$, so werden, wenn man den Factor $\frac{1}{2} \frac{c}{a}$ wegläßt, die Schwingungszahlen der quadratischen Luftplatten sämtlich folgenden Ausdrücken proportional

$$\sqrt{m^2 + n^2}$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{(2m+1)^2 + (2n+1)^2}$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{(2m+1)^2 + (2n)^2}.$$

Die beiden letzten Ausdrücke sind enthalten in dem ersten, wenn man vom Factor $\frac{1}{2}$ absieht.

Man kann daher sagen:

Die relativen Schwingungszahlen der quadratischen, an beliebigen Seiten offenen oder geschlossenen Luftplatten sind sämmtlich durch den Ausdruck $\sqrt{m^2 + n^2}$ oder durch die tiefere Octave desselben gegeben.

In der nachfolgenden Tabelle, die ohne weitere Erläuterungen verständlich ist, habe ich die relativen Schwingungszahlen bis zum Werth $\sqrt{m^2 + n^2} = \sqrt{50}$ für die verschiedenen Arten der quadratischen Luftplatten zusammengestellt. Die wirklichen Schwingungszahlen werden aus diesen relativen durch Multiplication mit $\frac{1}{2} \frac{c}{a}$ erhalten.

(Hier folgt Tabelle I.)

Tabelle 1.

Relative Schwingungszahlen der quad

	Der Rand			
	ganz geschlossen		ganz offen	an zwei gegenüberliegende Seiten offen, an den andern beiden geschlossen
	m/n	$\sqrt{m^2 + n^2}$	$\sqrt{m^2 + n^2}$	$\sqrt{m^2 + n^2}$
1	1/0	$\sqrt{1}$	1	$\sqrt{1}$
2	1/1	$\sqrt{2}$	1,4142	$\sqrt{2}$
3	2/0	$\sqrt{4}$	2	$\sqrt{4}$
4	2/1	$\sqrt{5}$	2,2361	$\sqrt{5}$
5	2/2	$\sqrt{8}$	2,8284	$\sqrt{8}$
6	3/0	$\sqrt{9}$	3	$\sqrt{9}$
7	3/1	$\sqrt{10}$	3,1623	$\sqrt{10}$
8	3/2	$\sqrt{13}$	3,6056	$\sqrt{13}$
9	4/0	$\sqrt{16}$	4	$\sqrt{16}$
10	4/1	$\sqrt{17}$	4,1231	$\sqrt{17}$
11	3/3	$\sqrt{18}$	4,2426	$\sqrt{18}$
12	4/2	$\sqrt{20}$	4,4721	$\sqrt{20}$
13	4/3	$\sqrt{25}$	5	$\sqrt{25}$
	5/0			
14	5/1	$\sqrt{26}$	5,0990	$\sqrt{26}$
15	5/2	$\sqrt{29}$	5,3852	$\sqrt{29}$
16	4/4	$\sqrt{32}$	5,6568	$\sqrt{32}$
17	5/3	$\sqrt{34}$	5,8310	$\sqrt{34}$
18	6/0	$\sqrt{36}$	6	$\sqrt{36}$
19	6/1	$\sqrt{37}$	6,0828	$\sqrt{37}$
20	6/2	$\sqrt{40}$	6,3246	$\sqrt{40}$
21	5/4	$\sqrt{41}$	6,4031	$\sqrt{41}$
22	6/3	$\sqrt{45}$	6,7082	$\sqrt{45}$
23	7/0	$\sqrt{49}$	7	$\sqrt{49}$
24	5/5	$\sqrt{50}$	7,0711	$\sqrt{50}$
	7/1			

Tabelle 1.

Zwängungszahlen der quadratischen Luftscheiben.

Der Rand ist:				
	an zwei gegenüberliegenden Seiten offen, an den andern beiden geschlossen	an zwei anliegenden Seiten geschlossen, an den andern beiden offen		an drei Seiten vier
	$\sqrt{m^2 + n^2}$	m/n	$\frac{1}{2} \sqrt{(2m+1)^2 + (2n+1)^2}$	$m/n \quad \frac{1}{2} \sqrt{\quad}$
	$\sqrt{1}$	—	—	0/0
	$\sqrt{2}$	0/0	$\frac{1}{2} \sqrt{2}$	—
	$\sqrt{4}$	—	—	—
	$\sqrt{5}$	—	—	0/1
	$\sqrt{8}$	—	—	—
	$\sqrt{9}$	0/1	$\frac{1}{2} \sqrt{9}$	1/0
	$\sqrt{10}$	—	—	—
	$\sqrt{13}$	—	—	1/1
	$\sqrt{16}$	—	—	—
	$\sqrt{17}$	—	—	0/2
	$\sqrt{18}$	1/1	$\frac{1}{2} \sqrt{18}$	—
	$\sqrt{20}$	—	—	—
	$\sqrt{25}$	2/0	$\frac{1}{2} \sqrt{25}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 2/0 \end{array} \right.$
	$\sqrt{26}$	—	—	—
	$\sqrt{29}$	—	—	2/1
	$\sqrt{32}$	—	—	—
	$\sqrt{34}$	2/1	$\frac{1}{2} \sqrt{34}$	—
	$\sqrt{36}$	—	—	—
	$\sqrt{37}$	—	—	0/3
	$\sqrt{40}$	—	—	—
	$\sqrt{41}$	—	—	2/2
	$\sqrt{45}$	—	—	1/3
	$\sqrt{49}$	3/0	$\frac{1}{2} \sqrt{49}$	3/0
	$\sqrt{50}$	2/2	$\frac{1}{2} \sqrt{50}$	—

an drei Seiten geschlossen, an der
vierten offen

m/n	$\frac{1}{2} \sqrt{(2m+1)^2 + 2n^2}$
0/0	$\frac{1}{2} \sqrt{1}$
—	—
—	—
0/1	$\frac{1}{2} \sqrt{5}$
—	—
1/0	$\frac{1}{2} \sqrt{9}$
—	—
1/1	$\frac{1}{2} \sqrt{13}$
—	—
0/2	$\frac{1}{2} \sqrt{17}$
—	—
—	—
1/2	$\frac{1}{2} \sqrt{25}$
2/0	—
—	—
2/1	$\frac{1}{2} \sqrt{29}$
—	—
—	—
—	—
0/3	$\frac{1}{2} \sqrt{37}$
—	—
2/2	$\frac{1}{2} \sqrt{41}$
1/3	$\frac{1}{2} \sqrt{45}$
3/0	$\frac{1}{2} \sqrt{49}$
—	—

eine
der
Bev
und
keit
soll
töne
wer

ist.

ben
Kno
die

ten
wer
Kno

und

sind
Ich
len

§. 3.

Um ein Bild der Schwingungsform einer Luftplatte für einen bestimmten Ton zu erhalten, ist es nöthig, die Lage derjenigen Punkte aufzusuchen, in denen überhaupt keine Bewegung stattfindet, im Allgemeinen „Knoten“ genannt, und die Lage derjenigen Stellen, an denen keine Dichtigkeitsänderungen der Luft vor sich gehen. Diese letzteren sollen in Uebereinstimmung mit der Bezeichnung bei den tönenden Luftsäulen, „Bäuche“ oder „Bauchlinien“ genannt werden.

Knoten sind in einer Luftplatte dort, wo für jedes t

$$(12) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0 \text{ und } \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0$$

ist.

Da zwei Gleichungen für die Oerter der Knoten gegeben sind, so werden letztere im Allgemeinen nicht, wie die Knotenlinien auf den Membranen, Linien bilden, sondern die Knotenstellen sind auf einzelne Punkte beschränkt.

Die Gesamtheit der durch Gl. (12) dargestellten Knoten kann geeignet noch in drei Unterabtheilungen getheilt werden und zwar nach den Nebenbedingungen, denen die Knoten, abgesehen von den Gleichungen (12), genügen.

Es kann erstens für jedes t

$$(13) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0; \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0$$

und gleichzeitig

$$s = 0.$$

An diesen Stellen ist keine Bewegung der Luft und sind zugleich auch keine Dichtigkeitsänderungen vorhanden. Ich habe bereits in einer früheren Abhandlung diese Stellen „doppelte Knoten“ genannt.

Es kann zweitens für jedes t

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0; \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 \quad \text{und zugleich} \\ \frac{\partial s}{\partial x} = 0; \frac{\partial s}{\partial y} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} \right)^2 < \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} \end{array} \right.$$

An diesen Stellen ist keine Bewegung und zugleich s , die Verdichtung für jedes t ein wirkliches Maximum oder Minimum, mithin ist die Richtung der Geschwindigkeiten der Lufttheilchen um einen solchen Punkt herum, wie leicht ersichtlich, in einem gegebenen Zeitmoment für alle umgebenden Lufttheilchen zu diesem Punkt hin oder von ihm fort gerichtet. Da, wie bereits in früheren Abhandlungen gezeigt worden ist, die Richtungen der Staubrippungen in der Staubfigur einer Luftschwingung stets senkrecht sind auf die Bewegungsrichtung der Lufttheilchen, so folgt, daß die durch die Gleichung (14) gegebenen Knoten in einer Staubfigur immer von *geschlossenen* Staubrippungen umgeben seyn müssen. Die durch Gl. (13) gegebenen Knoten werden daher passend „*umschlossene einfache Knoten*“ genannt.

Es kann drittens für jedes t

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial q}{\partial x} = 0; \frac{\partial q}{\partial y} = 0 & \text{und zugleich} \\ \frac{\partial s}{\partial x} = 0; \frac{\partial s}{\partial y} = 0 & \text{aber} \\ \left(\frac{\partial x \partial y}{\partial^2 s} \right)^2 \geq \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial y^2}. \end{array} \right.$$

An diesen Punkten ist keine Bewegung, es sind Dichtigkeitsänderungen vorhanden, aber die Verdichtung ist nicht ein Maximum oder Minimum

Denkt man sich die Verdichtungen für einen bestimmten Zeitmoment als dritte Coordinate über die Fläche der Luftplatte aufgetragen, so hat die Fläche, welche die Endpunkte dieser Coordinaten bilden, an den Stellen wo die Gleichungen (15) erfüllt sind und in der letzten derselben das Gleichheitszeichen gilt, eine sogenannte Rückenlinie; findet für die letzte Gleichung das Ungleichheitszeichen statt, so hat jene Fläche an der betreffenden Stelle einen Sattelpunkt. Der erste Fall, Gültigkeit des Gleichheitszeichens, wodurch eine *Knotenlinie* gegeben wäre, kommt bei viereckigen Platten, soweit meine Untersuchungen gehen, nicht vor.

Gilt das Ungleichheitszeichen, so hat man Stellen, die man passend „nicht umschlossene einfache Knoten“ nennen kann. Es ist an diesen Stellen nämlich keine Bewegung, und sind Dichtigkeitsänderungen vorhanden, doch haben um einen solchen Punkt in einem gegebenen Zeitpunkt nicht alle Lufttheilchen Geschwindigkeiten, die zu dem Punkte hin oder von demselben fort gerichtet sind.¹⁾

§. 4.

Will man ein Bild der Schwingungsform einer Platte für einen bestimmten Ton haben, so ist es nöthig, außer den Knoten die Bäuche aufzusuchen, ja man kann sagen, das Aufsuchen der Bäuche genügt, da, wenn diese gefunden sind, die Knoten in das System der Bäuche ihrer Lage nach, wenigstens genähert, leicht einzutragen sind. Bäuche nennen wir die Gesammtheit der Orte, an denen ein Maximum der Bewegung statt hat. Nothwendiger Weise muß an allen diesen Orten auch für jedes t die Dichtigkeitsänderung Null seyn. Man kann am geeignetsten diese letzte Bedingung für das Aufsuchen der Bäuche benützen und hat also als Bedingung für dieselben für jedes t

$$s = 0,$$

oder was dasselbe ist

$$(16) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

für jedes t .

Diese Gleichung stellt im Allgemeinen ein System von Curven dar, die aus mannichfachen, geschlossenen oder nicht geschlossenen Theilen oder geraden Linien bestehen können.

- 1) Auch bei den schwingenden Membranen finden sich analog den Knoten bei den Luftplatten drei Arten besondere Punkte, die durch ganz ähnliche Bedingungsgleichungen wie die obigen dargestellt sind. Es sind dies diejenigen Punkte auf den schwingenden Membranen, in denen die Tangentialebene für jedes t der ursprünglichen Ebene der Membran parallel bleibt. Diese Punkte sind

- 1) der Schnittpunkt zweier oder mehrerer Knotenlinien,
- 2) die Stellen des Maximums der Bewegung bei der Schwingung,
- 3) die Punkte an denen die schwingende Membran constant einen Sattelpunkt hat.

Da also die Bäuche nicht einzelne Punkte, sondern Linien sind, so ist der Ausdruck „*Bauchlinien*“ bezeichnender.

Gewisse Punkte, welche der Bedingung (16) genügen, sind bereits oben als doppelte Knoten angeführt. Da nämlich, wo sich irgend zwei Aeste der Curven $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$ schneiden, sind auch stets, wie eine einfache Betrachtung zeigt, gleichzeitig die Bedingungen $\frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0$ und $\frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0$ für jedes t erfüllt, so daß also die Gleichung (16) die doppelten Knoten in der Weise mit umfaßt, daß überall da, wo sich zwei Bauchlinien schneiden, ein doppelter Knoten sich befindet.

§. 5.

Handelt es sich darum, für specielle Fälle die Bauchlinien und Knoten der Luftplatten zu untersuchen, so sind dieselben Unterscheidungen zu machen, wie bei den Membranen, es sind vor Allem die beiden Fälle zu unterscheiden, wenn die Seiten des Rechteckes a und b commensurabel zu einander sind und wenn sie es nicht sind.

Sind a und b incommensurabel zu einander, so gehört jedem Glied je einer der Gleichg. unter (2), (3), (4), (5), (6) und (7) eine andere Schwingungszahl zu, als jedem anderen Glied. Will man daher für irgend eine Schwingungszahl die betreffende Klangfigur finden, so hat man lediglich das Glied allein zu nehmen, und für dasselbe die Bäuche und Knoten zu bestimmen. Ich beschränke mich auf die Schwingungen der ganz offenen oder ganz geschlossenen Luftplatten, also auf die Gleichungen (2) und (3).

Für ganz geschlossene Platten findet man als Bauchlinien nur die geraden Linien

$$x = \frac{2p-1}{2} \cdot \frac{a}{m}; \quad y = \frac{2q-1}{2} \cdot \frac{b}{n}$$

wo p und q ganze Zahlen bedeuten. Diese Linien theilen die Luftplatte in lauter Rechtecke.

Für ganz offene Luftplatten findet man als Bauchlinien:

$$x = p \frac{a}{m}$$

$$y = q \frac{b}{n}$$

wo wieder p und q ganze Zahlen sind. Auch hier theilen die Bauchlinien die Luftplatte in lauter kleinere Rechtecke. Man kann nun eben so leicht die Knoten ermitteln.

Knoten sind in der geschlossenen Luftplatte gegeben durch die Gleichungen

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \cos n \frac{\pi}{b} y = 0 \\ \cos m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{b} y = 0 \end{array} \right.$$

bei offenen Luftplatten durch die Gleichungen

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{b} y = 0 \\ \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \cos n \frac{\pi}{b} y = 0. \end{array} \right.$$

Man sieht aus diesen Gleichungen zunächst:

Dafs die Gesamtheit der Knoten in einer rechteckigen Luftplatte (a und b incommensurabel) mit offenem Rand identisch ist mit der Gesamtheit der Knoten der Luftplatte mit geschlossenem Rand, bei gleicher Schwingungszahl beider.

Theilt man die Knoten in den Platten in Unterabtheilungen, so ergibt sich sehr leicht, dafs in den offenen wie geschlossenen Luftplatten jedesmal da, wo sich zwei Bauchlinien schneiden, doppelte Knoten sind, im Innern der durch die Bauchlinien gebildeten Rechtecke aber stets ein umschlossener einfacher Knoten liegt.

Nicht minder leicht ergibt sich:

Die Stellen, die in einer geschlossenen rechteckigen Luftplatte doppelte Knoten sind, sind in einer gleich grossen offenen Luftplatte bei gleicher Schwingungszahl (a

und b incommensurabel) umschlossene einfache Knoten, und umgekehrt.

Auszunehmen sind nur die Fälle, wo bei geschlossenen Luftplatten m oder n gleich Null ist, da für diesen Fall bei offenen Luftplatten keine Schwingung möglich ist.

Betrachtet man die rechteckigen Luftplatten, die an beliebigen Seiten geschlossen oder offen sind, so ergibt sich ebenfalls, daß die Bauchlinien nur gerade Linien sind, die parallel den Seiten a und b des Rechteckes liegen. Die bestimmte Lage derselben ist aus den Gleichungen (4) bis (7) in jedem Falle leicht zu ermitteln.

§. 6.

Sind die Seiten a und b commensurabel zu einander, so können mehrere Glieder je einer der Reihen unter (2) (3)(4)(5)(6) einen Ton von derselben Schwingungszahl geben. Will man für einen Ton, dem mehrere Glieder zugehören, die Schwingungsformen untersuchen, so muß man die sämtlichen Glieder der betreffenden Tonhöhe zusammenfassen, den Constanten derselben $A_{..}$ und $B_{..}$ bestimmte Werthe beilegen, und dann Bauchlinien und Knoten ermitteln.

Nimmt man, auch wenn a und b commensurabel, nur ein einziges Glied der Doppelreihen, welche die Schwingungen darstellen, so giebt dieß, wie im vorigen §., immer eine Schwingungsform, bei der die Bauchlinien nur gerade zu den Seiten parallele Linien sind.

Hat man mehrere Glieder derselben Tonhöhe, so kann man demnach schon hier, worauf unten ausführlich eingegangen wird, sagen, die etwa entstehende complicirte Schwingungsfigur ist zusammengesetzt, gewissermaßen die Resultante von mehreren einfachen Schwingungsformen, bei denen die Bauchlinien nur gerade, den Seiten der Luftplatte parallele Linien sind.

Von allen möglichen Fällen, in denen a und b commensurabel zu einander, ist besonders der Fall $a = b$, in welchen die Luftplatte ein Quadrat bildet, von Interesse

und sollen im Folgenden die Schwingungen der Quadratscheiben ausführlicher behandelt werden. Indessen wollen wir uns auf die am Rande ganz offenen und am Rande ganz geschlossenen Platten beschränken. Die Behandlung der an einzelnen Seiten offenen, an anderen geschlossenen Platten ist völlig analog.

In §. 2 ist gezeigt, daß für völlig geschlossene und völlig offene quadratische Luftplatten die relativen Schwingungszahlen gegeben sind durch

$$N = \sqrt{m^2 + n^2}.$$

Alle Glieder bei denen $\sqrt{m^2 + n^2} = \sqrt{r}$ den gleichen numerischen Werth hat, haben alsdann gleiche Tonhöhe.

Ist nicht $m = n$, so geben wenigstens immer zwei Glieder der Reihen denselben Werth, nämlich die beiden Glieder, in denen m und n gegen einander vertauscht sind, z. B. aus Reihe (2)

$$(A_{..} \cos Kt + B_{..} \sin Kt) \cos m \frac{\pi}{a} x \cdot \cos n \frac{\pi}{a} y$$

und

$$(A_{..} \cos Kt + B_{..} \sin Kt) \cos n \frac{\pi}{a} x \cdot \cos m \frac{\pi}{a} y$$

und ebenso stets zwei Glieder der Reihe (3). Im Folgenden wollen wir uns zunächst auf die Schwingungen der Quadratluftheiben, die durch zwei solche Glieder mit vertauschtem m und n gegeben sind, beschränken. Es sollen diese Schwingungen „*zweigliedrige*“ genannt und ähnlich wie bei Lamé für die Membranen mit $N \binom{mn}{nm}$ bezeichnet werden. Es genügen dann weiter unten wenige Worte, um sämtliche Schwingungsformen der Quadratscheiben den zweigliedrigen anzureihen. Die Hauptaufgabe ist, zu zeigen, wie die Bauchlinien zweigliedriger Schwingungen $N \binom{mn}{nm}$ gefunden werden können.

Sollen überhaupt constante Bauchlinien vorhanden seyn, so muß man schreiben können

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = F(t) \left\{ \alpha \cos m \frac{\pi}{a} x \cos n \frac{\pi}{a} y \right. \\ \left. + \beta \cos n \frac{\pi}{a} x \cdot \cos m \frac{\pi}{a} y \right\}$$

und für am Rande offene Platten:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = F(t) \left\{ \alpha \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{a} y \right. \\ \left. + \beta \sin n \frac{\pi}{a} x \cdot \sin m \frac{\pi}{a} y \right\}.$$

Für die Bauchlinien der geschlossenen Platten muß dann seyn:

$$(17) \quad \alpha \cos m \frac{\pi}{a} x \cos n \frac{\pi}{a} y \\ + \beta \cos n \frac{\pi}{a} x \cdot \cos m \frac{\pi}{a} y = 0$$

für die der offenen:

$$(18) \quad \alpha \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{a} y \\ + \beta \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{a} y = 0.$$

§. 7.

Eine Gleichung von der Form 17 und 18 läßt insofern eine einfache Construction zu, als man stets eine Anzahl von *Punkten* angeben kann, durch die die Aeste der Curve gehen müssen, und eine Reihe von *Flächenstücken*, durch die die Curve gehen *muß*, ebenso wie eine andere Reihe von *Flächenstücken*, durch die sie *nicht* gehen kann.

Nimmt man z. B. die Gleichung

$$\alpha \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{a} y \\ + \beta \sin n \frac{\pi}{a} x \cdot \sin m \frac{\pi}{a} y = 0$$

und schreibt sie in der Form

$$(19) \quad \alpha \frac{\sin m \frac{\pi}{a} x}{\sin n \frac{\pi}{a} x} = -\beta \frac{\sin m \frac{\pi}{a} y}{\sin n \frac{\pi}{a} y},$$

so ist die Gleichung erfüllt, wenn beide Zähler Null sind, ohne daß zugleich einer der Nenner es ist; also wenn gleichzeitig $x = \frac{p a}{m}$ und $y = q \frac{a}{m}$, wo p und q beliebige ganze Zahlen bedeuten, ohne daß zugleich einer der Nenner Null wird.

Die Gleichung ist ferner erfüllt, wenn beide Nenner gleichzeitig Null werden, ohne daß zugleich einer der Zähler es ist, also wenn zugleich

$$x = \frac{r a}{n} \text{ und } y = \frac{s a}{n},$$

wo r und s wieder beliebige ganze Zahlen sind.

Zieht man daher in der Ebene der Luftplatte das quadratische Gitter

$$x = \frac{p a}{m} \text{ und } y = \frac{q a}{m}$$

und das zweite quadratische Gitter

$$x = \frac{r a}{n} \text{ und } y = \frac{s a}{n},$$

so ist klar:

1. Durch jeden Gitterpunkt (Schnittpunkt der Linien die einem quadratischen Gitter zugehören) eines der beiden Gitter, welches nicht etwa zugleich auf einer Linie des andern quadratischen Gitters liegt, muß die Curve gehen; durch einen anderen Punkt einer Gitterlinie, der nicht beiden Gittern zugleich angehört, kann die Curve nicht gehen.

2. Durch die beiden quadratischen Gitter zusammen wird die Ebene in eine Anzahl von verschiedenen geformten Rechtecken getheilt. Jedes dieser Rechtecke hat unter allen Umständen mindestens zwei Gitterpunkte als Ecken. Die Curve kann also in jedes Rechteck durch einen Gitterpunkt eintreten und durch einen anderen aus dem Rechteck wieder austreten. Wird aber ein beliebiges der ungleichen Rechtecke von der Curve wirklich durchlaufen, so können alle die Rechtecke, die mit einer Seite an das durchlaufene anstoßen, nicht von der Curve getroffen werden, denn beim Ueberschreiten irgend einer Git-

terlinie ändert eine Seite der obigen Gleichung ihre Zeichen, während die andere dasselbe behält. Ist daher die Gleichung in einem Rechtecke erfüllt, so kann sie nicht in einem benachbarten, seitlich anstossenden, erfüllt seyn. Eine Ausnahme wäre nur dann, wenn die Gränzlinie bei den Gittern zugleich angehört.

Das Vorstehende genügt, wenn man noch, wie es in der Folge geschehen wird, und wie es den Bedingungen des Experimentes immer nahe entspricht, $\alpha = \pm \beta$ setzt, um die Bauchlinien zu zeichnen.

Es sey z. B. in Gleichung (19) $m = 3$ und $n = 5$, so giebt Fig 1 Taf. III die beiden quadratischen Gitter durch gestrichelte Linien und die Gitterpunkte durch kleine Kreise bezeichnet. Wird angenommen, daß das Rechteck gleich im Coordinatenanfang (links unten) von der Curve durchlaufen wird, was, wie man leicht erkennt, dem Fall entspricht, daß α und β entgegengesetztes Zeichen haben, so muß die Curve, die aus zwei Diagonalen und vier halbkreisförmigen Aesten auf der Platte besteht, nothwendig im Allgemeinen den in Fig. 1 gezeichneten Verlauf haben. Man sieht, sie geht durch alle Gitterpunkte, durch die sie gehen muß, und nie durch zwei Rechtecke, die seitlich aneinander stoßen. Die Curvenäste gehen natürlich weiter über die Ebene, uns interessirt nur der Theil und ist gezeichnet, der in ein Quadrat von der Seite a fällt.

Geht die Curve nicht durch das Rechteck gleich am Coordinatenanfang, sondern haben α und β gleiche Zeichen, so geht dieselbe durch eines der seitlich benachbarten Rechtecke, und hat die Form Fig. 2, welche Form, wie leicht ersichtlich, den Constructionsbedingungen genügt.

Man kann dieselbe Construction auch in anderer Weise aussprechen. Man betrachte die beiden Summanden der zu construierenden Gleichung, z. B. Gl. (18) einzeln, indem man zugleich wie oben $\alpha = \pm \beta$ setzt, also

$$(a) \quad \sin m \frac{\pi}{a} x \cdot \sin n \frac{\pi}{a} y$$

und

$$(b) \quad \pm \sin n \frac{\pi}{a} x \cdot \sin m \frac{\pi}{a} y.$$

Der Ausdruck (a) wird nur Null, wenn einer der Factoren Null wird, also wenn:

$$(c) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{p a}{m} \text{ oder} \\ y = \frac{s a}{n} \end{array} \right.$$

Der zweite Ausdruck (b) wird nur Null, wenn:

$$(d) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{r a}{n} \text{ oder} \\ y = q \frac{a}{m} \end{array} \right.$$

wo p, q, r, s beliebige ganze Zahlen sind. Construiert man nun die Linien c , so theilen sie das Quadrat von der Seite a in eine Anzahl Rechtecke, und von einem Rechteck zu einem seitlich anliegenden Rechteck wechselt das Zeichen des Summanden (a).

Man schraffire die Rechtecke, in denen (a) negativ ist, durch Linien, um sie von denen, in denen (a) positiv ist, zu unterscheiden. Sodann construiren man in derselben Platte auch die Linien (b), welche die Platte gleichfalls in lauter Rechtecke theilen, bei denen wieder von einem Rechteck zu einem seitlich anliegenden das Zeichen des Ausdruck (b) wechselt, und schraffire durch Strichelchen wieder die Rechtecke mit positivem Zeichen, indem für einen bestimmten Fall man nur von einem der Vorzeichen von (b) Gebrauch macht, also entweder

$$\alpha = +\beta,$$

oder

$$\alpha = -\beta$$

setzt.

Alsdann ist ohne Weiteres klar:

1. Da die wirkliche Curve durch die algebraische Summe der Gröfsen (a) und (b) gleich Null gegeben seyn soll, so kann dieselbe überhaupt nur durch solche Flächenstücke gehen, in denen irgend ein Theil eines schraffirten

Rechteckes einen entsprechenden Theil eines nicht schraffirten Rechteckes deckt. Durch solche Flächenstücke, in denen überhaupt keine Schraffirung ist, oder wo Schraffirung auf Schraffirung fällt, kann kein Ast der Curve gehen.

2. Durch alle die Punkte, in denen eine, und nur eine der Linien unter (c) eine und nur eine, der Linien (d) schneidet, muß die Curve nothwendig gehen. Fällt eine Linie (c) ganz mit einer der Linien (d) zusammen, so gehört zu der Curve

$$(a) + (b) = 0$$

die Gerade, in der die beiden Gitterlinien aus c und d zusammenfallen.

Das Angegebene genügt für die Construction, und ist diese Construction identisch mit der oben angegebenen Constructionsmethode. Als Beispiel diene die Construction der Gleichung (18), wenn man setzt $m = 2$ $n = 5$.

Setzt man zunächst:

$$\alpha = -\beta$$

so zeigt die Fig. 3, Taf. III die Rechtecke gebildet durch die Linien (c) und (d) und durch die Schraffirungen die Stellen, an denen die Summanden (a) und (b) positiv und negativ sind¹⁾. Die Punkte, durch die die Curve gehen muß, sind wieder durch kleine Kreise bezeichnet.

Ist $\alpha = \beta$, so ist die Curve der vorigen gleich und nur um 90° gedreht.

Ist nicht $\alpha = \pm \beta$, so ist klar, müssen die Curven andere, im Allgemeinen nicht so regelmäßige und symmetrische Formen haben, die mehr oder weniger von denen $\alpha = \pm \beta$ abweichen. Ist einer der Werthe α oder $\beta = 0$, so stellt die Gleichung (18) einfach die Linien (c) oder (d) dar, also Linien die den Seiten parallel sind, und das Quadrat in lauter Rechtecke theilen. Man sieht nun auch leicht, daß die Linien (c), die Linien (d) und die Curven, wenn $\alpha = +\beta$ und wenn $\alpha = -\beta$ gewisse Gränzformen

1) In der Figur sind versehentlich die Schraffirungen nicht ausgeführt.

sind denen bei beliebigem Verhältniß von α zu β die Curven sich anschließen.

Ist nicht die Gleichung (18) zur Construction genommen, sondern Gleichung (17), also

$$\alpha \cos m \frac{\pi}{a} x \cdot \cos n \frac{\pi}{a} y \\ + \beta \cos n \frac{\pi}{a} x \cdot \cos m \frac{\pi}{a} y = 0$$

zu construiren, so hat man einfach statt der Linien (c) und (d) die folgenden zu ziehen

$$(e) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{(2p-1)a}{2m} \\ y = \frac{(2s-1)a}{2n} \end{array} \right.$$

und

$$(f) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{(2r-1)a}{2n} \\ y = \frac{(2q-1)a}{2m} \end{array} \right.$$

und im Uebrigen wie oben zu verfahren. Genügt für einen bestimmten Fall die oben angegebene Constructionsmethode nicht, um Bauchlinien einer bestimmten Schwingung so genau darzustellen, als man sie zu haben wünscht, so kann man, da man den allgemeinen Verlauf der Curven unter allen Umständen finden kann, durch numerische Rechnung noch beliebig viele Punkte aufsuchen, und mit- hin immer so genau, als man will, die Bauchlinien zeichnen.

(Schluß im nächsten Heft.)



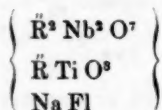
II. Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen; von C. Rammelsberg.

Zweite Abhandlung. (S. Bd. 144, S. 56 und 191.)

Pyrochlor.

III. Pyrochlor von Fredriksvärn.

Die Resultate, welche die Untersuchung des P. vom Kaiserstuhl später geliefert hat, gestatten auch, dem von Fredriksvärn, trotzdem das Material sparsam und seine Reinheit nicht zweifellos war, mit seinem gesammten Eisengehalt die Formel



zu geben, wonach

$$\text{Na} : \text{R} = 1 : 3 \quad (\text{gef. } 1 : 3,5)$$

$$\text{R} : \text{Nb, Ti} = 1 : 1 \quad (\text{ „ } 1 : 1)$$

$$\text{Ti} : \text{Nb} = 1 : 2 \quad (\text{ „ } 1 : 2)$$

ist.

IV. Pyrochlor vom Kaiserstuhl.

Diese Abänderung, welche in dem Kalk von Schee-lingen vorkommt, und bereits von C. Bromeis¹⁾ vor längerer Zeit, wenngleich nicht genügend, untersucht wurde, ist neuerlich der Gegenstand sorgfältiger Versuche seitens des Hrn. Prof. Knop in Karlsruhe geworden, deren Resultate Derselbe mir mitgetheilt hat. Dieser P. enthält *kein Titan* und *kein Thorium*, wovon ich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte.

1) Handwörterbuch d. Chemie Bd. 6.

V. G. = 4,563 (Rg.)

	Knop.	Rg.
Niobsäure	61,90	62,46
Ceroxydul	10,10	6,69
Lanthanoxyd (Di)		3,00
Kalk	16,00	
Eisenoxydul	1,80	
Manganoxydul	0,40	
Natron	7,52	
Kali	4,23	

Das Na würde 4,61, das K 1,71 Fluor erfordern. Eine direkte Bestimmung dieses Elements liefs sich nicht ausführen, doch glaubt Hr. Knop, dafs das Mineral wohl 6 Proc. desselben enthalten könne.

	Berechnung.	At.
Nb	43,42	46,2
Ce (La)	8,60	9,4
Ca	11,43	28,6
Fe (Mn)	1,71	3,0
Na	5,58	24,3
K	3,51	9,0
Fl	6,32	33,3.

Es ist also:

$$\ddot{R} : \ddot{R} = 1 : 1,2 = 5 : 6$$

$$\ddot{R} : Nb = 1 : 1,1 = 1 : 1,$$

das Ganze mithin

$$\left\{ \begin{array}{l} 3 \ddot{R}^2 Nb^3 O^7 \\ 5 \ddot{R} Fl \end{array} \right. \quad \text{oder fast} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ddot{R}^2 Nb^3 O^7 \\ 2 \ddot{R} Fl \end{array} \right.$$

Da wir es hier mit einem reinen Niobat zu thun haben, so unterliegt die Annahme von $\ddot{R}^2 Nb^3 O^7$ (Halb-Niobat) keinem Zweifel. Im Gegensatz hierzu führen die

Ti und Th haltigen P. von Miask und Brevig unter Voraussetzung von $R Ti O^3$ nothwendig auf die normale Sättigungsstufe $R Nb^2 O^6$. Da nun der P. von Fredeiksvärn, obwohl titanhaltig, gleich dem vom Kaiserstuhl, das Verhältniß $\ddot{R} : (Nb, Ti) = 1 : 1$ zeigt, so habe ich, wie oben bemerkt, nicht weiter Anstand genommen, auch in ihm die Verbindung $\ddot{R}^2 Nb^2 O^7$ vorauszusetzen

Yttrotantalit.

Nach Ekeberg's Tode unternahm es Berzelius, die von Jenem in der Nähe von Fahlun bei Ytterby aufgefundenen Mineralien näher zu untersuchen. Außer dem Gadolinit waren es schwarze, braune und gelbe Substanzen, welche den gemeinschaftlichen Namen *Yttrotantalit* erhielten, und deren Analysen Berzelius im 16 Bd. von Schweigger's Journal bekannt machte. Erst viel später wurden sie auf H. Rose's Veranlassung mehrfach untersucht, bis dann A. Nordenskiöld erklärte, daß es sich um zwei ihrer Form nach verschiedene Mineralien handle¹⁾. Nach ihm ist der *schwarze Y.* zweigliedrig krystallisirt, während der braune, in Quadratoktaëdern vorkommend, mit dem grönländischen Fergusonit übereinstimmen.

Trotz aller Untersuchungen, auch der eigenen von Nordenskiöld, lag die chemische Natur dieser Körper und ihre Verschiedenheit ganz im Dunklen. Berzelius und H. Rose erklärten die Säure für Tantsäure; Nordenskiöld glaubte, sein Yttrotantalit enthalte Tantsäure, der Fergusonit Niobsäure, aber erst Blomstrand gab an, er habe im Y. 16 bis 20 Proc. Niobsäure, im F. aber nur 5 Proc. Tantsäure gefunden.

Es bedurfte mithin neuer Versuche, um die relativen Mengen Tantal und Niob in diesen Mineralien zu bestimmen, allein es handelte sich gleichzeitig um die Cer- und Yttriummetalle, welche in ihnen vorkommen, und um die Scheidung oder Bestimmung von Yttrium und Erbium.

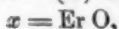
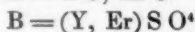
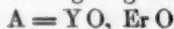
1) J. f. pr. Chem. Bd. 81, S. 195. Diese Ann. Bd. 111, S. 278.

Bei meinen Untersuchungen wurden alle diese Stoffe (nebst dem Kalk) durch Oxalsäure von Eisen, Uran, etc. getrennt. Die geglühten Oxyde wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, worauf die Scheidung der Cer- und Yttriumgruppe durch schwefelsaures Kali folgte, die einzige für diesen Zweck brauchbare Methode.

Die Oxyde von Ce, La, Di, Y, Er betragen in den Mineralien, von welchen hier die Rede ist, 20 bis 40 Proc., aber Y und Er herrschen vor, die Cermetalle verschwinden mitunter fast. In solchen Fällen habe ich sie als Cer in Rechnung gebracht, bei größeren Mengen wurden sie, durch HKO gefällt, mit Chlor behandelt, wobei La und Di in Lösung gingen.

Hinsichtlich der Yttriummetalle sprechen eigene Erfahrungen für die Annahme von Bahr und Bunsen, daß ihrer nur zwei seyen; ich habe daher die relative Menge von Y und Er in allen Fällen durch Verwandlung in Sulfate ermittelt und bei der Rechnung die von jenen Chemikern vorläufig angenommenen Atg. benutzt.

Wenn



so ist

$$x = 4,9806 \cdot A - 2,454 \cdot B^1).$$

Vergeblich habe ich auf *Zirkonium* geprüft, welches durch seine schwerlöslichen wohl krystallisirten Kaliumdoppelfluoride, Löslichkeit des Ammoniakniederschlags in Oxalsäure und Unlöslichkeit des geglühten Oxyds in den gewöhnlichen Säuren sich auszeichnet.

Der untersuchte Yttrotantalit wurde von A. Nordenskiöld mitgetheilt. Undeutliche Krystalle von rein schwarzer Farbe. V. G. = 5,425²⁾.

Durch Erhitzen nahm er eine hellbraune Farbe an.

Verglichen mit Nordenskiöld's früherer Analyse, sind die von mir erhaltenen Werthe:

1) Ann. Chem. Ph. Bd. 137, S. 1.

2) N. hatte 5,4 bis 5,7 gefunden.

	Nordenskiöld	Rammelsberg	
		1.	2.
Glühverlust	6,68	5,31	7,31
Nach Abzug desselben:			
Tantalsäure	60,61	49,36	63,06
Niobsäure		17,32	
Wolframsäure	2,52		
Zinnsäure	4,15		1,19
Yttererde	20,96	11,03	20,98
Erbinerde		7,16	
Ceroxydul		2,37	
Kalk	4,57	6,47	5,78
Eisenoxydul	9,54	4,30	5,54
Uranoxydul	0,88	1,72	
	100,71	99,73	99,07.

Mittel von 1 und 2				Atome.	
Tantalsäure	49,36 = Ta	40,46	22,2	32	33,9
Niobsäure	13,15 Nb	9,22	9,8		
Wolframsäure	2,52 W	2,00	1,1		
Zinnsäure	1,19 Sn	0,94	0,8	1,9	40
Yttererde	11,23 Y	8,91	14,4		
Erbinerde	7,16 Er	6,27	5,6	22,2	6,9
Ceroxydul	2,37 Ce	2,02	2,2		
Kalk	6,12 Ca	4,37	10,9	6,9	
Eisenoxydul	4,06 Fe	3,15	1,3		
Uranoxydul	1,72 U	1,52	5,6		
	98,88				

Es ist folglich

$$R : \text{Ta, Nb, W, Sn} = 1 : 0,85$$

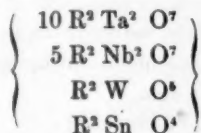
$$\text{Ta, Nb : W, Sn} = 16 : 1$$

$$\text{Nb : Ta} = 1 : 2; \text{ W : Sn} = 1 : 1$$

Nimmt man die basischen Salze



an, so ist $R : Ta, Nb = 1 : 0,94$ oder fast $= 1 : 1$. Der Y. ist also in seiner Hauptmasse *halb tantal-* (niob-) *sau- res Salz*, $R^2 Ta^2 O^7$ und $R^2 Nb^2 O^7$, gemischt mit jenen Salzen, und zwar etwa



In Folge der Sättigungsstufe stehen seine Verbindungen zwischen den normalen und den Drittel-Tantalaten (Niobaten). Zu den letzteren gehört der Fergusonit, der früher mit dem Y. zusammengeworfen wurde, bis A. Nordenskiöld zeigte, daß der schwarze Y. sich in der Form von dem braunen (F.) unterscheide, was jetzt auch von chemischer Seite bestätigt ist.

Der accessorische Wassergehalt würde etwa 1 Mol. gegen 1 At. R. ausmachen.

Fergusonit (Tyrit, Bragit).

Haidinger hat die durch pyramidale Hemiëdrie ausgezeichneten viergliedrigen Krystalle dieses grönländischen Minerals beschrieben. Zwei Analysen, eine ältere von Hartwall, und eine spätere von Weber, weichen nicht sehr ab. Nach Letzterem wäre die Säure Niobsäure; beide fanden außerdem 3—7 Proc. Zirkonsäure, im übrigen Y, Ce, U, Fe, d. h. die Metalle des Yttrotantalits.

Der verstorbene Dr. Krantz theilte mir das Material mit. Dadurch gelang es mir, Ta neben Nb zu bestimmen, ich vermochte jedoch nicht, Zr nachzuweisen, trotzdem die Substanz dieselbe war, welche Weber untersucht hatte.

Wie schon bemerkt, kommt der F. auch bei Ytterby vor, und es gehört der früher sogenannte *braune* Yttrotantalit

hierher. Aus chemischen Gründen ist zu schliessen, daß auch der *gelbe* Y. zum Fergusonit zu rechnen sey.

In neuerer Zeit sind aus der Nähe von Arendal Mineralien bekannt geworden, die man Tyrit und Bragit genannt hat. Bondi und Kenngott schlossen aus der Form einzelner Krystalle, daß sie Fergusonit seyen, was die Untersuchung bestätigt hat.

Alle diese Mineralien verlieren beim Erhitzen Wasser, 1,5 bis 7 Proc. Im geglühten Zustande sehen sie grünlichgelb oder graugelb aus.

1. *Von Grönland*. V. G. 5,577.
2. *Gelber* von Ytterby. Als gelber Yttrotantalit von Berzelius und von Potyka untersucht. Gelbe hell durchsichtige Körner, theilweise röthlich und bräunlich. V. G. 4,774
3. *Brauner* von Ytterby. (Brauner Yttrotantalit der Fräheren). Pulver hellbraun. V. G. $a = 5,056$; $b = 4,751$; $c = 4,650$.
4. *Grauer* von Gamle Korarfvat. Sehr selten. Grau, körnig, leicht zerreiblich; Pulver grau. V. G. 4,306.
5. *Brannschwarzer* von Helle bei Arendal (Tyril). Pulver braun. V. G. $= 4,767$ und $4,858$.
6. *Braunschwarzer* ebendaher (Bragit). Pulver gelbbraun. V. G. 5,267.

Glühverlust.

1	= 1,49 Proc.
2	= 5,12 "
3a	= 4,47 "
3b	= 5,20 "
3c	= 6,19 "
4	= 7,14 "
5	= 4,88 "
6	= 4,18 "

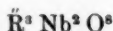
Zusammensetzung im wasserfreien Zustande.

	1.	2	3.	
			a.	b.
Tantalsäure	6,40	28,50	9,14	10,05
Niobsäure	45,13	29,66	42,04	42,12
Zinnsäure	0,48	—	0,95	0,24
Wolframsäure	0,15	—		0,22
Yttererde	25,25	25,77	40,05	27,69
Erbinerde	9,96	8,70		12,44
Ceroxydul	2,05	—	—	1,90
Lanthan (Didym-)				
oxyd	5,71	—	—	—
Uranoxydul	2,62	2,24	2,07	1,26
Eisenoxydul	0,74	0,76	3,23	0,63
Kalk	0,61	4,40	3,56	3,21
	<u>99,10</u>	<u>100,03</u>	<u>101,04</u>	<u>99,76</u>
	4.	5.	6.	
		a.	b.	
Tantalsäure	46,78	—	—	2,13
Niobsäure	15,52	48,17	47,49	45,25
Zinnsäure	—	0,47	0,47	0,87
Wolframsäure	—	—	—	—
Yttererde	31,02	19,65	23,45	23,67
Erbinerde	1,85	12,30	14,68	14,56
Ceroxydul	0,51	5,99	3,19	3,48
Lanthan (Didym-)				
oxyd	—	3,74	1,59	
Uranoxydul	1,68	6,53	5,66	8,51
Eisenoxydul	1,65	1,58	0,86	—
Kalk	—	2,50	2,16	2,42
	<u>99,01</u>	<u>100,93</u>	<u>100</u>	<u>100,89</u>

Das Atomverhältniß

(Ta, Nb) : R	und	Ta : Nb
ist in 1 = 1 : 1,40		1 : 12
2 = 1 : 1,44		1 : 1,75
3b = 1 : 1,52		1 : 7
4 = 1 : 1,38		1,8 : 1
5 = 1 : 1,55		
6 = 1 : 1,54		1 : 36

Hieraus dürfte folgen, daß das erste Verhältniß durchgängig das einfache von 1 : 1,5 = 2 : 3 ist, d. h. daß alle diese als Fergusonit bezeichneten Substanzen *Drittel-Niobate* (Tantalate)



sind (gleichwie der mit ihnen isomorphe Xenotim $\text{Y}^3 \text{P}^2 \text{O}^8$ ist). Alle sind isomorphe Mischungen, in welchen die Niobate von Y und Er vorwalten. Sie treten rein auf im sogenannten Tyrit (5), mit wenig Tantalat im Bragit (6), mit mehr desselben in dem grönländischen F. (1) und dem braunen von Ytterhy (3), während in dem gelben (2) 4 Mol. Tantalat gegen 7 Mol. Niobat, in dem grauen (4) sogar 9 Mol. von jenem gegen 5 von diesem kommen.

Die vollständige Analogie dieser Mineralien scheint indessen mit ihrem sehr verschiedenen Wassergehalt im Widerspruch zu stehen. Der grönländische F. wurde bisher für wasserfrei gehalten; in der That enthält er nur 1,5 Proc. Wasser, wogegen der ihm in der Form gleiche von Ytterby und Arendal 4 bis 6 Proc. Wasser giebt, und die Menge dieses Bestandtheiles selbst bei den einzelnen schwankt. So z. B. beträgt sie bei dem

gelben:	braunen:	Tyrit:	Bragit:
4,11 Potyka	5,71 Berz.	4,52	
4,63 Berz.	6,34 Nordensk.	4,66	Forbes 1,08 Michaels.
5,12 R.	4,47 R.	4,9	
	4,67 in ver-	6,0	R. 4,18 R.
	5,74 schiedenen		
	6,19 Proben		

Wir wissen, daß wasserfreie Mineralien sich mit Beibehaltung ihrer Form in Hydrate verwandelt haben; wir kennen Gips nach Anhydrit, Brauneisenerz nach Eisenglanz, wir sehen im Villarsit ein Hydrat des Olivins, im Chlorophyllit usw. Hydrate der Cordieritsubstanz, wir dürfen also wohl auch bei Tantalaten und Niobaten einen gleichen Vorgang uns denken, um zu erklären, weshalb z. B. der fast wasserfreie F. von Grönland in der Form mit dem 6 Proc. Wasser enthaltenden von Ytterby übereinstimmt; giebt doch der wasserreichste, der graue von Korarvet, schon durch sein Ansehen und seine Weichheit gleichsam einen Beweis, daß er kein unveränderter Körper sey. Es ist darum wohl glaublich, daß das Wasser der Fergusonite ihrer Zusammensetzung ursprünglich fremd, daß es später erst aufgenommen sey. Dadurch wird auch zum Theil das verschiedene V. G. des einzelnen bestimmt, welches bei dem wasserärmsten, dem grönländischen, am größten ist.

Polykras und Euxenit.

Als Euxenit hatte Scheerer ein derbes Mineral von Jölster, Nordre Bergenhaus-Amt in Norwegen, bezeichnet, und eine vorläufige Analyse desselben geliefert. Später fand er auf Hitterö den wohlkrystallisirten Polykras, in welchem er Niob- und Zirkonsäure angab. Auch ein Mineral von Tvedestrand erkannte Scheerer als Euxenit. H. Strecker und Chydenius analysirten Substanzen gleichen Namens aus der Gegend von Arendal, aber alle diese Versuche ergaben bloß, daß diese Mineralien Niob und Titan, die Yttrium- und Cermetalle, Uran, Eisen und Calcium enthalten.

Zur Analyse bemerke ich bloß, daß die Bestimmung von Nb und Ti wie beim Pyrochlor erfolgte, und daß es mir nicht geglückt ist, die Gegenwart von Zr mit Bestimmtheit nachzuweisen. Hr. Nordenskiöld theilte mir

eine kleine Menge ThO_2 mit, welche Mosander aus Euxenit von Arendal dargestellt hatte, aber umsonst habe ich mehr als 10 Grm. E. von Alvö auf einen Thoriumgehalt geprüft.

I. Polykras.

a. Krystallisirter von Hitterö, im Pulver graubraun, nach dem Glühen viel heller. V. G. = 5,12 (Scheerer).

b. Derber von Hitterö, schwarz, an dünnen Kanten gelb durchscheinend. Nach dem Glühen hellbraun, undurchsichtig metallglänzend. V. G. = 4,971.

II. Euxenit.

1. Von Alvö bei Arendal. Derb, schwarz, auch sonst dem vorigen gleich. V. G. 4,984 und 5,007.

2. Von Mörefjär bei Arendal. Ebenso. V. G. = 4,672.

3. Von Eydland bei Lindesnäs. Blättrigkörnig, wird beim Erhitzen unter Decrepitiren dunkelbraun. V. G. 5,058 und 5,103.

Der Euxenit (von Eydland) löst sich in Schwefelsäure, welche $\frac{1}{3}$ Wasser enthält, bei 200° bis 250° vollständig auf. Auch nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure liefert er mit Wasser eine fast vollständige Auflösung, denn es bleiben nur einige Proc. Niobsäure zurück.

Etwas Tantalsäure ist nur im krystallisirten P. nachzuweisen. Der Glühverlust (Wassergehalt) dieser Mineralien ist:

Polykras.	Euxenit.
a. 4,02 Proc.	1. 2,63 Proc.
b. 3,00 "	2. 3,47 "
	3. 2,40 "

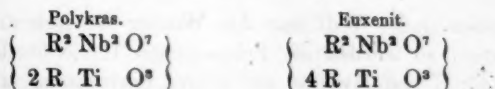
Das geglühte Pulver ist hellbraun. Die Zusammensetzung ist im wasserfreien Zustande:

	a.	b.	1.	2.	3.
	Polykras.			Euxenit.	
Tantalsäure	4,17	—	—	—	—
Niobsäure	21,20	25,94	36,04	35,83	34,21
Titansäure	27,70	30,00	21,73	24,33	20,52
Yttererde	24,30	24,35	28,22	17,23	14,96
Erbinerde	7,84	9,11	3,49	9,39	7,48
Ceroxydul	2,72	3,03	3,26	2,34	3,59
Uranoxydul	8,02	5,80	4,91	8,86	12,42
Eisenoxydul	2,83	0,47	1,42	3,61	3,33
Kalk	—	—	—	—	1,39
Alkali	—	—	—	—	0,84
	98,78	98,70	99,07	101,59	98,74.

Die bestimmenden Atomverhältnisse sind hiernach folgende:

R : Nb, Ti	Nb : Ti (Ta)	also
P. a. 1 : 1,05	1 : 1,95	} 1 : 2
b. 1 : 1,20	1 : 2,0	
E. 1. 1 : 1,13	1 : 1,0	} 1 : 1
2. 1 : 1,30	1 : 1,1	
3. 1 : 1,15	1 : 1,0	

Wäre das erste Verhältniß = 1 : 1, so würde *Halb-Niobat* mit Titanat verbunden seyn.



Offenbar ist aber mehr Nb und Ti vorhanden, wahrscheinlich in dem in E. 2 am nächsten erscheinenden Verhältniß von 1 : 1,33, welches die Annahme der *normalen* Glieder erlaubt:



Die Beziehungen beider treten dadurch deutlich hervor. Ihre Verschiedenheit bezüglich der elektropositiven Elemente ist folgende:

	U, Fe : Y, Er, Ce
Kryst. Polykras	= 1 : 4
Derber „	= 1 : 8
Euxenit No. 1	= 1 : 8
„ No. 2	=
„ No. 3	= } 1 : 3

Außerdem ist im krystallisirten P. Ta : Nb = 1 : 8 — 9.

Wenn nach Scheerer der E. von Tvedestrand Krystalle zeigt, welche denen des P. sehr nahe stehen, und wenn nach Demselben eine Vergleichung mit den Tantalitkrystallen sehr wohl möglich ist, so sieht man, daß die chemische Natur aller dieser Mineralien mit solchen Annahmen recht gut vereinbar ist.

Hinsichtlich des Wassergehalts ist zu bemerken, daß die At. von

	H ² O : R
in P.	a = 1 : 2,1
	b = 1 : 2,7
E.	1 = 1 : 3,2
	2 = 1 : 2,1
	3 = 1 : 3,3

gefunden sind. Will man das Wasser als wesentlich betrachten, so würden die Proportionen 1 : 2,5 für P., und 1 : 3 für E. auf Hydrate der obigen Formeln mit 2 und 1 Mol. aq führen. Es läßt sich indessen nicht läugnen, daß die beim Yttrotantalit und Fergusonit dargelegten Gründe auch hier ihre Berechtigung haben, und daß eine Isomorphie mit der Tantalit- und Niobitmischung die Abwesenheit des Wassers voraussetzt.

Wöhlerit.

Seit dieses Mineral von Scheerer in dem norwegischen Zirkonsyenit entdeckt wurde¹⁾, ist seine Krystallform von Dauber, besonders aber von Des Cloizeaux specieller untersucht, und haben neue Beobachtungen des Letzteren zu einer wesentlich anderen Auffassung geführt. Scheerer beschrieb das chemische Verhalten des Minerals und gab eine Analyse, wonach Kieselsäure und Tantalsäure vorhanden wären. Da letztere indessen in der Hitze gelb ist, und mit Zink eine blaue Fällung giebt, so dürfte man auf Niobsäure schließen.

Wegen dieses Umstandes, und weil eine später von Hermann publicirte Analyse²⁾ im Niob- und Zirkongehalt abweicht, hielt ich eine Wiederholung für wünschenswerth, und stelle hier die Resultate zusammen. Bei meinen Versuchen wurde das feine Pulver mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, im Wasserbad abgedampft, und wie ein Silikat behandelt. Der Rückstand bestand aus Niob-, Kieselsäure und etwas Zirkonsäure. Mit Aetznatron nach H. Rose's Vorschlag geschmolzen, gab er einen Auszug, der neben Kieselsäure etwas Niobsäure enthielt, wie sich bei der Behandlung mit H Fl ergab. Tantalsäure liefs sich nicht nachweisen.

	Scheerer	Hermann	Rg (Mittel aus 3 Anal.)
Niobsäure	14,47	11,58	14,41
Kieselsäure	30,62	29,16	28,43
Zirkonsäure	15,17	12,72	19,63
Kalk	26,19	24,98	26,18
Magnesia	0,40	0,71	—
Eisenoxydul	1,91	1,28	} 2,50
Manganox.	1,55	1,52	
Natron	7,78	7,63	7,78
Wasser	0,24	0,33	98,98
	<u>98,33</u>	<u>99,91</u>	

1) Diese Annal. Bd. 59, S. 327 und Bd. 72, S. 561.

2) J. f. pr. Chem. Bd. 95, S. 123.

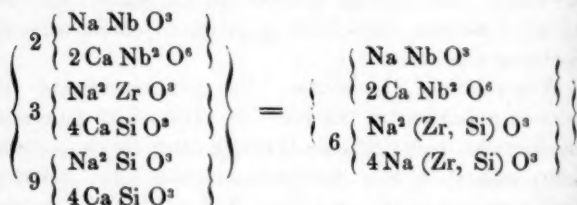
Nach meinen Versuchen ist

$$\text{Na} : \ddot{\text{R}} = 1 : 2 \text{ At.}$$

$$\text{Zr} : \text{Si} = 1 : 3 \text{ „}$$

$$\text{Nb} : (\text{Si}, \text{Zr}) = 1 : 6 \text{ „}$$

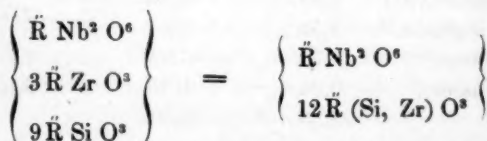
Das Resultat ist danach ein ganz einfaches: Der Wöhlerit ist eine Mischung aus normalen Silikaten, Zirkoniaten und Niobaten von folgender Form:



Wenn $\text{Fe} : \text{Ca} = 1 : 12$, so ist die berechnete Zusammensetzung:

Nb ³ O ³	13,93
Si O ³	27,97
Zr O ³	18,96
Ca O	27,84
Fe O	2,97
Na ³ O	8,33
	<hr/> 100.

Wird $2 \text{ Na} = \ddot{\text{R}}$ gesetzt, so lautet der kürzeste Ausdruck



Die von mir untersuchten Tantal- und Niobminerale sind:

Reguläre:	Viergliedrige:	Zweiggliedrige:
Pyrochlor	Tapiolit	Tantalit und Niobit
	Fergusonit	Yttrotantalit
		Polykras und Euxenit
		Wöhlerit.

Es ist mir leider nicht möglich gewesen, auch den Aeschynit und Samarskit in den Kreis meiner Versuche zu ziehen, ich beschränke mich daher, die darüber vorhandenen Angaben zu discutiren.

Samarskit.

Von den durch H. Rose veranlaßten Analysen dieses Minerals, des ursprünglichen Uranotantals von G. Rose, kommen die von Finkener und von Stephans hier in Betracht, welche gut übereinstimmen¹⁾. Die des Ersteren gab

		At.	
Nb	33,30		35,4
Zr	3,21	3,6	} 5,9
Th	5,33	2,3	
W	1,12		0,6
U	9,67	16	} 52,0
Y, Er	10,26	14,6	
Ce	2,82	3,1	
Fe (Mn)	9,36	16,7	
Ca (Mg)	0,60	1,6	

Aus dem V. G. der Säure = 4,626 — 4,693²⁾ läßt sich schließen, daß sie keine oder nur wenig Ta²O⁵ enthält. Die Yttrium-Metalle sind nach dem Atg. Y = 70 berechnet. So ergeben sich folgende Atomverhältnisse:

1) Diese Annal. Bd. 71, S. 157 und Bd. 118, S. 479.

2) H. Rose in diesen Annal. Bd. 112, S. 561.

- I. R : Nb, Zr, Th, W = 1 : 0,95
 II. Zr, Th : Nb = 1 : 6
 III. Th : Zr = 1 : 1,5

Setzt man I = 1 : 1, so kann man schreiben:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{R (Zr, Th) O}^3 \\ 3 \text{R}^2 \text{Nb}^3 \text{O}^7 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{R Th O}^3 \\ 3 \text{R Zr O}^3 \\ 15 \text{R}^2 \text{Nb}^2 \text{O}^7 \end{array} \right\}$$

Die Atomverhältnisse sind einfach, und die vorausgesetzten Verbindungen solche, die auch in den übrigen ähnlichen Mineralien vorkommen.

Aeschynit.

Nachdem der Niobgehalt durch Hermann's Versuche erwiesen war, hat Marignac sich eingehend mit der Analyse eines A. beschäftigt, dessen V. G. = 5,23 ist. Das Mittel von vier Bestimmungen ist danach:

		At.	
Nb	20,21		21,5
Ti	13,58	28,3	} 34,3
Th	13,86	5,9	
Sn	0,14	0,1	
Ce	15,75		} 32,6
La	4,79	23,3	
Y	0,91		
Ca	1,96	4,9	
Fe	2,46	4,4	

wonach

- I. R : Nb, Ti, Th = 1 : 1,7
 II. Nb : Ti, Th = 1 : 1,6
 III. Th : Ti = 1 : 4,8

oder

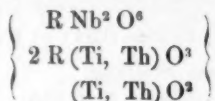
$$\text{Nb : (Ti, Th) : R} = 2 : 3 : 3,$$

wonach

$$\text{I.} = 3 : 5 = 1 : 1,67$$

würde.

Schreibt man die Formel des Aeschynits



so kann die Annahme der Anhydride RO^3 neben beiden Salzen befremden. Es wird sich jedoch zeigen, daß TiO^3 mit RNb^2O^6 , dieses aber mit $RTiO^3$ isomorph seyn kann, und daß auch für die Anhydride Ta^2O^5 und WO^3 dasselbe gilt. Somit mag die Formel als Ausdruck der Analysen vorläufig gelten.

Form und Zusammensetzung der Tantalminerale und ihre Beziehungen zu anderen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen gestatten, die Beziehungen zu untersuchen, in welchen die natürlichen Verbindungen des Tantals und Niobs krystallographisch und chemisch unter sich und zu anderen Mineralien stehen, weshalb hier ein kurzer Ueberblick, zunächst ihrer Formen, folgen mag.

Sie gehören drei verschiedenen Systemen an.

Zweigliedrige.

Tantalit und Niobit. So selten gute Krystalle von Tantaliten sind, so beweisen doch die Beobachtungen von N. und A. Nordenskiöld, daß ihre Form dieselbe ist wie die der niobreichen Mischungen, welche Des Cloizeaux und Schrauf genau beschrieben haben. Demgemäß ist für den

$$a : b : c$$

$$\text{finnländ. Tantalit} = 0,815 : 1 : 0,800$$

$$\text{grönländ. Niobit} = 0,818 : 1 : 0,821.$$

Polykras (Euxenit). Den von Scheerer gemessenen Krystallen kann man zweckmäßig eine solche Stellung geben, daß

$$a : b : c = 0,939 : 1 : 0,916 \text{ ist.}$$

Yttrotantalit. Aus A. Nordenskiöld's Messungen folgt

$$a : b : c = 0,54 : 1 : 1,133$$

oder in einer anderen Stellung

$$0,881 : 1 : 0,955.$$

Aeschynit. Nach Kokscharow wäre

$$a : b : c = 0,487 : 1 : 0,674$$

während

$$0,485 : 1 : 0,700$$

das Axenverhältniß des Polymignits nach G. Rose ist.

Wöhlerit. Aus Des Cloizeaux's letzten Untersuchungen folgt

$$a : b : c = 0,995 : 1 : 0,751.$$

Mit diesen Tantal- und Niobverbindungen vergleichen wir nun einige andere.

Wolfram. Seine Isomorphie mit dem Niobit ist längst anerkannt, und besteht, auch wenn er nach Des Cloizeaux zwei- und eingliedrig ist (Axenwinkel = $89^{\circ} 22'$).

$$a : b : c = 0,830 : 1 : 0,868$$

$$a : b : c$$

$$\text{Tantalsäure} \quad 0,829 : 1 : 0,824$$

$$\text{Wolframsäure} \quad 0,836 : 1 : 0,867$$

$$\text{Titansäure (Brookit)} \quad 0,842 : 1 : 0,944$$

$$\text{Broncit} \quad 1,031 : 1 : 0,785 \left(\frac{2}{3} c \text{ der gewöhnlichen Annahme} \right).$$

Die Mol. der Grundverbindungen in allen diesen Körpern sind folgende

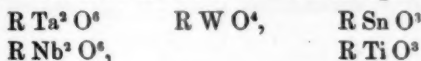
$R Ta^2 O^6$ } Tantalit, Niobit, Polykras, Euxenit, Aeschy-
 $R Nb^2 O^6$ } nit, Wöhlerit, Wolfram.
 $R^2 Nb^2 O^7$. Yttrotantalit.

$R Ti O^3$. Polykras, Euxenit, Aeschynit (Tantalit etc.).
 $R Zr O^3$. Wöhlerit.
 $R Th O^3$. Aeschynit.
 $R Si O^3$. Wöhlerit. Broncit.
 $R Sn O^3$. Tantalit, Niobit etc.

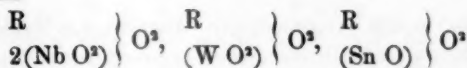
R W O⁴. Wolfram, Tantalit etc.

Ta² O³. W O³. Ti O³.

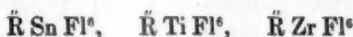
Zunächst handelt es sich um die Isomorphie von



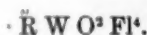
welche als



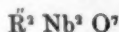
zu denken sind. Ihre Isomorphie ist eine directe, insofern sie in einem und demselben Mineral vorkommen (Tantalit etc.) und Mischungen von nahe gleicher Form geben (Tantalit, Niobit, Wolfram); sie ist sodann indirekt zu folgern aus der Isomorphie der Fluorverbindungen,



und



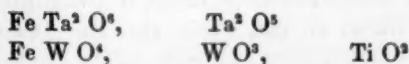
Da aber dieselbe Form auch den Nioboxyfluoriden $\ddot{\text{R}} \text{Nb O Fl}^6$ zukommt, und diese den Halb-Niobaten



äquivalent sind, so gelangt man zu dem Schluß, daß letztere unter Umständen die Form der normalen $\ddot{\text{R}} \text{Nb}^2 \text{O}^6$ haben können, und hierdurch wäre es zu erklären, daß die Form des Yttrotantalits der des Tantalits so nahe steht.

Was für R Ti O^3 oder die Sn- und Zr-Verbindungen gilt, muß auch für $\ddot{\text{R}} \text{Th O}^3$ und $\ddot{\text{R}} \text{Si O}^3$ gelten; im Wöhlerit treffen wir die Si- und Zr-Verbindung neben $\ddot{\text{R}} \text{Nb}^2 \text{O}^6$ an, und darum muß es Formenbeziehungen zwischen einer solchen Mischung und dem reinen Bisilikat (Broncit) geben.

Sehr eigenthümlich ist die Isomorphie der Tantalate, Niobate und Wolframate mit den *Säureanhydriden* selbst, also



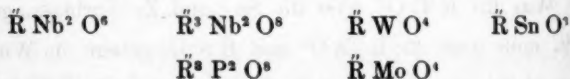
keine Zufälligkeit, sondern im viergliedrigen Systeme wiederkehrend. Auf Grund derselben haben wir versucht, den Aeschynit als eine Mischung von Ti O^2 mit R Ti O^3 und $\text{R Nb}^2 \text{O}^6$ darzustellen.

Viergliedrige.

Die beiden viergliedrigen Tantalzerze, Tapiolit und Fergusonit, sind Glieder zweier größerer isomorphen Gruppen, welche sich durch den Werth der Hauptaxe c unterscheiden.

	c	
Tapiolit	0,646	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ Fe Ta}^2 \text{O}^6 \\ \text{Fe Nb}^2 \text{O}^6 \end{array} \right.$
Xenotim	0,620	$\text{Y}^3 \text{P}^2 \text{O}^3$
Rutil	0,644	Ti O^2
Zirkon	0,640	$\text{Zr O}^2, \text{Si O}^2$
Zinnstein	0,672	Sn O^2
Ruthenbioxyd	0,668	Ru O^2
Fergusonit	1,500	$\text{R}^3 \text{Nb}^2 \text{O}^6$
Scheelit	1,537	Ca W O^4
Scheelbleierz	1,568	Pb W O^4
Gelbbleierz	1,578	Pb Mo O^4

Dier hier auftretenden Moleküle

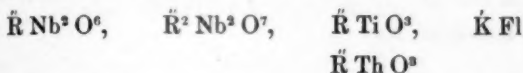


müssen aber eines gegenseitigen Ersatzes überhaupt fähig seyn, und werden wir die chemisch analogen Fergusonit und Xenotim unbedenklich für isomorph erklären müssen.

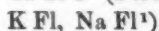
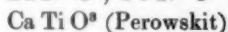
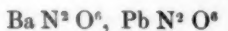
Alle diese Mol., ausgenommen die Drittel-Niobate und Phosphate, sind schon als isomorph in zweigliedriger Form erkannt worden, so daß ihnen also eine Dimorphie zukommt.

Reguläre.

Sie sind ausschließlich durch den Pyrochlor vertreten, in welchem wir die Mol.



angenommen haben. Es ist hier nur daran zu erinnern, daß



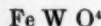
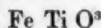
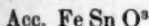
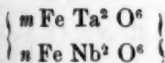
regulär krystallisiren, und daß die Isomorphie der drei ersten Verbindungsreihen bereits bei den zweigliedrigen besprochen wurde.

Für die in dieser Arbeit erwähnten Tantal- und Niobverbindungen läßt sich folgende krystallochemische Anordnung treffen:

Zweigliedrige.

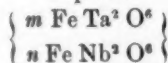
Tantalit.

Niobit.



Viergliedrige.

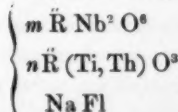
Tapiolit.



Reguläre.

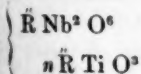
Pyrochlor

a. Miask. Brevig

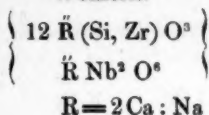


Polykras.

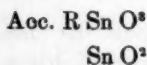
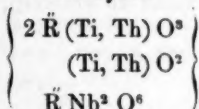
Euxenit.



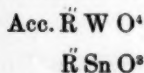
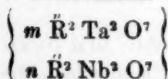
1) Auch $Th O^3$ nach einer Mittheilung A. Nordenskiöld's.

Zweigliedrige.
Wöhlerit.

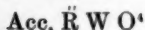
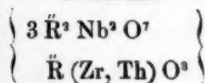
Aeschynit.



Yttrotantalit



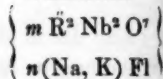
Samarokit.



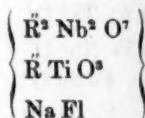
Viergliedrige.

Reguläre.

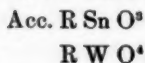
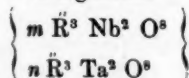
b. Kaiserstuhl



c. Frederiksvärn.



Fergusonit.



III. Ueber das Gesetz der Farbenmischung und die physiologischen Grundfarben; von Wilhelm von Bezold.

(Schluß von S. 93.)

§. 6. Wenn man nun daran geht, aus den innerhalb der Fehlergränzen verlaufenden Hyperbeln diejenige herauszuwählen, welche die meiste innere Wahrscheinlichkeit für sich hat, so findet man bald, daß kleine Aenderungen im Verlaufe dieser Curven sehr beträchtliche Aenderungen der Constanten, insbesondere der Constanten n_2 nach sich ziehen.

Man kann also bei der Auswahl unter diesen an sich zulässigen Hyperbeln sich nicht auf die rein rechnerische Ermittlung beschränken, sondern muß gleichzeitig noch andere Umstände, wie die gesammte Gestalt der resultirenden Farbentafel, den Werth der Constanten n_2 usw., mit in Betracht ziehen. Thut man dies, so findet man bald, daß diejenige Curve, welche sich den Helmholtz'schen Beobachtungen ohne weitere Correctur am besten anschließt, durchaus nicht diejenige ist, welche die meiste innere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Diese Hyperbel wurde in Fig. 3 Taf. I punktirt eingetragen. Ihre Constanten sind $\alpha = 555$, $\beta = 626$ und $\gamma = 17$ oder $n_2 = 605,5 \pm 165$. Die große Verschiedenheit der beiden Werthe von n_2 bedingt eine ungemein excentrische Lage des Weißen in der Farbentafel und von den beiden zulässigen Werthen von n_2 hat keiner eine besondere Wahrscheinlichkeit für sich.

Man wird hierdurch auf die Frage geführt, ob es denn überhaupt richtig ist, auch unter Annahme minimaler Beobachtungsfehler die durch die Messung gewonnenen Zahlen schlechthin der Rechnung zu unterwerfen? Giebt es nicht bekannte Einflüsse, welche Differenzen zwischen den Er-

gebnissen der Rechnung und der Beobachtung in bestimmtem Sinne erwarten lassen?

Die letztere Frage muß bejaht werden. Bei Ableitung des Gesetzes aus der Young-Helmholtz'schen Theorie wurde vorausgesetzt, daß das auf die Netzhaut fallende farbige Licht unmittelbar auf den nervösen Apparat wirke und durch diesen in seine Grundempfindungen aufgelöst und dann erst wieder zu einer Gesamtempfindung verschmolzen werde. Thatsächlich findet aber, je nach der Wellenlänge des einfallenden Lichtes im Auge, noch ein anderer Vorgang statt, der hier nicht außer Acht gelassen werden darf. Diefß ist die Erzeugung vom Licht anderer Brechbarkeit durch die Fluorescenz der Netzhaut und diese muß jedenfalls auf das Mischungsgesetz einen Einfluß äußern ¹⁾.

Dieser Einfluß läßt sich nun freilich nur dem Sinne nach, nicht aber der Größe nach, angeben. Nach J. J. Müller beginnt die Fluorescenz der Netzhaut zwischen den Fraunhofer'schen Linien *F* und *G*. Aber während Müller das Fluorescenzlicht weißlich findet, schreibt ihm Helmholtz eine blaugrüne Färbung zu. Die letztere Angabe stützt sich sowohl auf directe Beobachtung, als auch auf die des Fluorescenzspectrums, während Müller für seine Ansicht nur den Umstand anführt, daß er im Spectrum des Fluorescenzlichtes noch Roth entdecken konnte. Da es aber zur Erzeugung einer blaugrünen Mischfarbe genügt, wenn in dem Spectrum derselben das Rothe verhältnißmäßig schwach vertreten ist, so spricht diese Beobachtung durchaus nicht gegen die Helmholtz'sche Angabe, bleibt letztere vielmehr wahrscheinlicher, da man doch auch sonst nie weißes Fluorescenzlicht beobachtet.

Ist aber das Fluorescenzlicht bläulich grün und tritt es erst auf, wenn das auf die Netzhaut fallende Licht die Brechbarkeit von *F* überschritten hat, so werden solche Farben mit dem Fluorescenzlichte zusammen Mischfarben

1) Helmholtz, Pogg. Ann. Bd. 94, S. 205 bis 211. J. J. Müller
ib. Bd. 139, S. 593 ff.

geben, deren Ton einer kleineren Schwingungszahl entspricht. Diese Farben werden sich demnach auch in der Mischung mit anderen nicht mit ihrer ganzen Schwingungszahl geltend machen, sondern mit einer kleineren, und ihre Ergänzungsfarben werden deshalb dem rothen Ende thatsächlich näher liegen müssen, als dies der Fall wäre, wenn keine Fluorescenz ins Spiel käme. Man hat demnach zu erwarten, daß man den Schwingungszahlen n' und n'' , welche einem Paare von Ergänzungsfarben angehören, n' bei der Messung kleiner ausfällt, als es nach der Rechnung zu erwarten wäre, wenn n'' die Schwingungszahl von F etwas überschritten hat.

Es werden demnach auch in der graphischen Darstellung von jenem Punkte an, wo n'' die untere Gränze des Fluorescenzlichtes überschritten hat, die beobachteten Punkte *oberhalb* der berechneten Hyperbeln verlaufen müssen.

So verhalten sich die Dinge wirklich bei der ausgezogenen Curve in Fig. 3 Taf. I, welche ich für die richtigste Repräsentation des Gesetzes halten möchte.

Diese Hyperbel schließt sich mit beinahe absoluter Genauigkeit den Helmholtz'schen Messungen der ersten vier Paare an und erst nachdem n'' die eben näher bezeichnete Gränze überschritten hat, machen sich Abweichungen in dem oben angegebenen Sinne geltend.

Diese Hyperbel zeichnet sich aber vor allen mehr oder minder zulässigen dadurch aus, daß sie die einzige ist, aus welcher n_2 eindeutig hervorgeht, d. h. die einzige, aus welcher sich

$$n_2 = \frac{\alpha + \beta}{2}$$

ergiebt.

Bei der Wahl dieser Hyperbel wird alsdann auch

$$n_2 - \alpha = \beta - n_2,$$

d. h.

$$a = b.$$

Es liegt mithin bei der Annahme dieser Constanten

der Ort des Weißen in der Farbentafel auf der Halbierungslinie des Winkels $N_1 N_2 N_3$.

Wenn man dieß als einen merkwürdigen Zufall betrachten möchte, so erhält dieß eigenthümliche Verhalten doch noch ein erhöhtes Interesse, wenn man die numerischen Werthe der Constanten n_1 , n_2 , n_3 ins Auge faßt.

Die Werthe sind:

$$n_1 = 570$$

$$n_2 = 596$$

$$n_3 = 622,$$

wenn man Billionen als Einheiten nimmt. Es stehen demnach nicht nur die beiden Stellen des Spectrums, welchen sich die den Enden des Spectrums zugehörigen Ergänzungsfarben asymptotisch nähern, nach Schwingungszahlen gemessen, gleich weit von der Stelle der mittleren (grünen) Grundempfindung ab, sondern auch die letztere fällt beinahe genau in die Mitte des sichtbaren Spectrums.

Berechnet man nämlich den Mittelwerth aus den Schwingungszahlen, welche den Fraunhofer'schen Linien A und H entsprechen, d. h. aus 407 und 789 Billionen, so findet man 598. Bedenkt man nun, daß die Wahrnehmung des Rothen ein wenig vor A beginnt, während hinter H eine so lebhaft Abnahme der Helligkeit und insbesondere der specifischen Farbenempfindung eintritt¹⁾, daß man H als die Gränze des Farbenspectrums bezeichnen darf, so ist man wohl berechtigt, die Zahl 596 als das Mittel der den Gränzen des Farbenspectrums entsprechenden Schwingungszahlen anzusehen.

Zeichnet man demnach ein Spectrum in der Art, daß gleichen Differenzen der Schwingungszahlen auch gleiche Abstände entsprechen, und nennt man ein solches Spectrum mit Listing²⁾ ein ideales, so würde im idealen Spectrum die Stelle der grünen Grundempfindung genau in die Mitte desselben fallen, und die beiden Stellen, denen

1) Unbeschadet der Thatsache, daß noch weit jenseits dieser Gränze Licht nachweisbar ist.

2) Pogg. Ann. Bd. CXXXI, S. 564 bis 577.

sich die Ergänzungsfarben asymptotisch nähern, symmetrisch zu beiden Seiten. Zugleich erregt die Stelle, welche man der Grundempfindung des Grünen zuzuweisen hat, nämlich die Gegend zwischen *E* und *b*, näher bei letzterem thatsächlich den Eindruck des Grünen in der intensivsten Weise, sie erscheint besonders gesättigt.

Dieses auffallende Zusammentreffen von drei merkwürdigen Umständen schließt den Gedanken, daß man es hier mit einem bloßen Zufalle zu thun habe, aus, und verleiht der ausgewählten Hyperbel einen höheren Werth.

Uebrigens zeigt eine unbefangene Betrachtung der Fig. 2, Taf. I, welche durch keine ausgezogene Curve den Eindruck der unmittelbaren Messungsergebnisse abschwächt, daß die ersten vier Beobachtungspaare eine viel glatter verlaufende Curve bilden, als die drei letzten, so daß man durch bloße Betrachtung der Figur auf den Gedanken kommen müßte, von einer bestimmten Stelle an ein neues beeinflussendes Element zu suchen. Dadurch erhalten die ersten vier Paare schon an sich ein höheres Gewicht.

§. 7. Immerhin bedarf es noch einer genaueren Untersuchung darüber, ob die Differenz zwischen den beobachteten und den mit diesen Constanten berechneten Werthen innerhalb der zulässigen Fehlergrößen bleiben.

Dies läßt sich am leichtesten übersehen, wenn man die beobachteten und die berechneten Werthe neben einander stellt, wie dies in der folgenden Tabelle geschehen ist.

<i>n''</i>	<i>n'</i> beobachtet	<i>n'</i> berechnet	Differenz
628,8	472,4	470,6	— 1,8
633,4	510,6	510,7	0,1
639,0	530,0	530,2	0,2
643,3	540,5	538,8	— 1,7
667,7	546,9	555,3	8,4
671,6	549,6	556,4	6,8
716,2	550,3	563,8	13,5
735,0*	553,0*	564,0	11,0.

Die größte Differenz 13,5 beträgt etwa den fünften Theil des Unterschiedes der zu den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* gehörigen Schwingungszahlen. Es würde demnach zur Hebung derselben genügen, wenn man in dem Farbenpaare „Grüngelb, Violett“ ein Grüngelb wählte, welches um den fünften Theil der Entfernung *DE* näher bei *E* läge, als das von Helmholtz beobachtete. Diese Maximaldifferenz bezieht sich übrigens auf ein Farbenpaar, dessen Bestimmung, wenn ich Helmholtz recht verstehe ¹⁾, die meisten Schwierigkeiten verursachte, so daß den darauf bezüglichen Zahlen auch das geringste Gewicht beizulegen ist.

Die Müller'schen Messungen z. B., welche mit einem * bezeichnet sind, zeigen schon eine bessere Uebereinstimmung.

Bei dem fünften und sechsten Paare genügen unbeträchtliche Aenderungen, während die vier ersten Paare eine so vollkommene Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zeigen, daß man beinahe noch an das Mitspielen eines günstigen Zufalles denken möchte.

Freilich darf man bei dieser ganzen Betrachtung nicht vergessen, daß bei den schlechter harmonirenden Paaren die Differenzen noch lebhafter hervortreten würden, wenn statt der Werthe von *n'* jene von *n''* berechnet worden wären, wie ein Blick auf die Figur sofort lehrt. Dagegen würde dann die Uebereinstimmung bei den ersten vier Farbenpaaren noch auffallender hervortreten.

Immerhin ist die Verschiebung der Töne, welche man zur Herstellung vollkommener Uebereinstimmung sich vorgenommen denken muß, auch bei den brechbareren Farben nicht größer, als die bedeutenden Verschiebungen des Farbentones, welche gerade in jenem Theile des Spectrums durch Helligkeitsänderungen hervorgebracht werden, und die man mit J. J. Müller doch auch wohl als Folgen der Fluorescenz betrachten muß.

Man wird es deshalb nicht als unzulässig bezeichnen

1) Pogg. Ann. Bd. 94, S. 15 unten.

dürfen, wenn man die hier vorkommenden Abweichungen als Folgen der Fluorescenz auffasst, da sie sämmtlich in demselben, nach der Annahme vorhergesagten, Sinn auftreten und erst von jener Stelle an, wo nachgewiesenermaßen die Fluorescenzerscheinungen auf der Netzhaut ihren Anfang machen.

Läßt man diese Betrachtungen zu, so gestaltet sich demnach das Gesetz für die *complementären Farbenempfindungen* wie folgt:

$$(n' - 570)(622 - n'') = 676$$

oder

$$\alpha = 570, \beta = 622, \gamma = 26,$$

wenn man der Einfachheit wegen gleich voraussetzt, daß alle Schwingungszahlen nach Billionen gemessen werden.

So würde das Gesetz lauten, wenn durch sämmtliche Spectralfarben nur die ihnen entsprechenden Farbenempfindungen ausgelöst, nicht aber vielmehr noch fremdes Licht erzeugt würde.

Will man hingegen durch das Gesetz die Ergebnisse der Helmholtz'schen Messungen schlechthin ausdrücken, so muß man die der punktirten Hyperbel entsprechenden Constanten in das Gesetz einführen, nämlich

$$\alpha = 555, \beta = 626, \gamma = 17$$

woraus sich

$$n_2 = 590,5 \pm 31,2$$

ergiebt.

Alsdann lautet das Gesetz

$$(n' - 555)(626 - n'') = 289$$

und diese Formel kann man passend als das *empirische* Gesetz der Ergänzungsfarben bezeichnen.

Es steht jedoch zu erwarten, daß die Constanten dieses Gesetzes für verschiedene Werthe der absoluten Helligkeit sehr verschieden zu wählen sind, da die Fluorescenzerscheinungen je nach der Helligkeit mehr oder weniger in Betracht kommen.

III. Die Farbentafel und das vollständige Mischungsgesetz.

§. 8. Durch die Beobachtungen der Ergänzungsfarben wurde nur die Schwingungszahl n_2 der mittleren Grundempfindung, also der Werth von n , in der einen Ecke des Farbendreieckes, sowie die relative Lage des Coordinatensprunges (des Ortes des Weißen) gegen die zwei Seiten der Farbentafel gegeben. Die beiden Längen N_1 , N_2 und N_3 , N_3 müssen erst anderweitig bestimmt werden. Der Winkel $N_1 N_2 N_3$ und mithin auch die Länge der Dreiecksseite $N_1 N_3$ ist der Natur der Sache nach aus dem Mischungsgesetze nicht bestimmbar, da ja jede Projection der Farbentafel wieder eine Farbentafel giebt vgl. §. 2. Soll jedoch die Function $f(n)$ ihre Bedeutung nicht verlieren, so sind unter den unendlich vielen denkbaren Projectionsebenen nur jene zulässig, deren Durchschnitt mit der Ebene der Farbentafel auf der Halbirungslinie des Winkels $N_1 N_2 N_3$ senkrecht steht. Die Bestimmung der Schwingungszahlen n_1 und n_3 , welche den beiden äußersten Grundempfindungen entsprechen, stößt auf eigenthümliche Schwierigkeiten, so daß sogar die Frage, ob die dritte Grundempfindung im Blauen oder Violetten zu suchen sey, selbst bei den Anhängern der Young-Helmholtz'schen Theorie immer noch verschieden beantwortet wird.

Zu einer solchen Entscheidung kann vielleicht die folgende Betrachtung beitragen.

Gesetzt, man habe eine Spectralfarbe, deren Schwingungszahl kleiner als n_1 , oder größer als n_3 ist, d. h. eine Farbe, welche den Enden des Spectrums näher steht, als die Töne der beiden extremen Grundempfindungen, so werden solche Strahlen doch vorzugsweise die ihnen nächst stehenden Grundempfindungen auslösen, während die beiden anderen vermuthlich nur in minimaler Weise in Mitleidenschaft gezogen werden.

Es ist demnach zu erwarten, daß die durch solche Farben hervorgerufenen Empfindungen sich im Tone nicht wesentlich von der der nächststehenden Grundempfindung

unterscheiden werden. Man wird demnach an beiden Enden des Spectrums bis zu jenen Stellen, welche eben den äußersten Grundempfindungen entsprechen, Farben finden, welche sich nur mehr durch Helligkeit, nicht aber durch den Farbenton von einander unterscheiden.

Dafs an den Enden des Spectrums die Aenderungen im Tone thatsächlich äußerst unbedeutend sind, hat schon Helmholtz bemerkt ¹⁾. Versuche mit Spalten von verschiedener Breite, welche zwei übereinanderliegende gegenseitig etwas verschobene Spectren von verschiedener Helligkeit lieferten, schienen mir die Richtigkeit dieser Bemerkung zu bestätigen. Sie waren übrigens zu roh angestellt, um ihnen besonderen Werth beilegen zu dürfen.

Den Beginn dieser beiden Spectralgegenden mit constantem Tone kann man vorerst nur schätzungsweise bestimmen, doch wird man nicht weit fehlen, wenn man diese Stellen am rothen Ende etwas vor *C* und am violetten ziemlich dicht hinter *G* sucht.

Die Schwingungszahlen dieser beiden Linien sind 472,5 und 722,9, man darf demnach wohl $n_1 = 465$ und $n_3 = 727$ setzen.

Das Mittel aus diesen beiden Zahlen fällt genau mit dem durch vollkommen andere Betrachtungen gewonnenen Werthe von $n_2 = 596$ zusammen.

Man hat demnach die einfache Beziehung

$$n_2 - n_1 = n_3 - n_2 = 131.$$

Untersucht man ausserdem noch die Lage der beiden Stellen gegen die Enden des Farbenspectrums, so findet man, dafs ihr Abstand in Schwingungszahlen ausgedrückt, etwa die Hälfte dieser Differenz beträgt. Es ist nämlich $n_1 - 65 = 400$ und $n_3 + 65 = 792$, welche Zahlen so ziemlich den Enden des sichtbaren Farbenspectrums entsprechen.

In einem idealen Spectrum (in welchem gleichen Differenzen der Schwingungszahlen gleich breite Räume entsprechen) läfst sich demnach die Vertheilung der für die Farbenempfindung besonders wichtigen Stellen in höchst

1) Phys. Opt. S. 230 und 237.

einfacher Weise versinnlichen. Man hat nämlich nur das ganze Spectrum in sechs gleich breite Räume zu theilen, so entspricht dem ersten Theilstrich die Grundempfindung des Rothen, dem dritten die des Grünen und dem fünften die des Violetten.

Die Lage der drei Grundempfindungen im idealen Spectrum wurde in Fig. 5 Taf. I durch die Buchstaben n_1 , n_2 , n_3 angedeutet.

Da jedoch an dem violetten Ende in Folge der dort auftretenden Fluorescenz bedeutende Schwankungen im Tone eintreten, so kann die Gegend bei G , je nach der Helligkeit, auch Indigoblau (Ultramarinblau) erscheinen, so daß die Unbestimmtheit darüber, ob Blau oder Violett als dritte Grundfarbe anzusehen sey, hiermit ihre Erledigung findet.

Noch ein anderer Weg bietet sich dar zur Bestimmung der Grundfarben, von dem sich freilich *a priori* auch nicht vorhersagen läßt, ob er zu einer besseren Lösung des Problem es führen wird. Zieht man nämlich von den Ecken N_1 und N_2 des Farbendreieckes Gerade durch O , so schneiden diese die Dreiecksseiten in zwei Punkten N_3 und N_4 und ihre Schwingungsdauern n_3 und n_4 entsprechen jenen Stellen des Spectrums, zwischen welchen sich die Farben ohne einfache Ergänzungsfarbe befinden. In der Curve entsprechen sie den Endpunkten des Hyperbelstückes, welches das Gesetz der Ergänzungsfarben darstellt.

Genauere Beobachtungen über diese beiden Gränzen sind bis zur Stunde nicht vorhanden, so daß man nur sagen kann, soweit unsere Kenntniß über diesen Punkt reicht, findet von dieser Seite kein Widerspruch statt gegen die anderweitig gemachten Constanten-Bestimmungen.

Man kann also für die Constanten des Mischungsgesetzes die folgenden Werthe annehmen:

$$n_1 = 465$$

$$n_2 = 596$$

$$n_3 = 727$$

$$n_4 = 570$$

$$n_5 = 622.$$

Es läßt sich nun freilich nicht läugnen, daß bei der Bestimmung der Constanten einige Willkür mitgespielt hat, und daß diese auffallende Symmetrie demnach als Folge solch' willkürlicher Annahmen angesehen werden könnte. Aber abgesehen davon, daß bei der Wahl von n_2 drei merkwürdige Umstände zusammentrafen, so giebt es auch für die anderen Constanten durchaus keinen Grund, welcher anderen Werthen einen Vorzug einräumen könnte, und so ist man denn gewiß berechtigt, jene auszuwählen, welche eine so merkwürdige Symmetrie besitzen.

Im schlimmsten Falle gestattet diese Wahl der Constanten die thatsächlichen Verhältnisse auf dem Gebiete der Farbenmischung sehr leicht zu übersehen und im Gedächtnisse zu behalten, so daß sie schon deshalb wenigstens einen gewissen formellen Werth hat und als brauchbare Annäherung gelten kann.

Aber eben diese Einfachheit legt den Gedanken nahe, daß man hier nicht nur einen bloßen Zufall vor sich habe, sondern den Ausdruck tieferer Gesetzmäßigkeit. Diese Anschauung gewinnt noch an Boden, sowie man daran geht, auf Grundlage dieser Zahlen die Farbentafel wirklich zu construiren.

§. 9. Unter Zugrundelegung der oben mitgetheilten Constanten werden die beiden Seiten $N_1 N_2$ und $N_2 N_3$ des Farbendreieckes gleichlang, da die dritte ihrer Natur nach willkürlich ist, so kann man auch ihr die gleiche Länge geben. Man erhält demnach ein gleichseitiges Dreieck als Farbentafel. Zwei seiner Seiten dienen direct als Maafstab der Schwingungszahlen.

In den Ecken des Dreiecks stehen die Zahlen 465, 596 727 und es sind demnach die beiden Seiten $N_1 N_2$ und $N_2 N_3$ in 131 Theile zu theilen. In der Figur (Fig. 4, Taf. I) wurde jedoch nur nach je zehn Theilpunkten wirklich ein solcher eingetragen und auch nur die Zahlen beigeschrieben, so daß z. B. 58 eigentlich 580 bedeutet. Den Ort des Weißen erhält man, indem man von n_2 aus auf den beiden Seiten 26 Theilstriche abträgt und dann

durch die Theilpunkte (580 und 622) Parallele zu den beiden Seiten zieht; sie schneiden sich in dem gesuchten Punkte.

In dieses Dreieck hat man nun zunächst die Punkte einzutragen, welche den durch die Spectralfarben hervorgerufenen Empfindungen entsprechen.

Zur Bestimmung dieser Punkte, die zusammen eine Curve bilden müssen, kann man zunächst die Beobachtungen von J. J. Müller über die Sättigung der Mischung zweier Spectralfarben benutzen. Müller hat nämlich gefunden, daß alle Spectralfarben, deren Brechbarkeit geringer als die der Fraunhofer'schen Linie *b*, unter sich Mischfarben geben, welche an Sättigung der Spectralfarbe gleichen Tones nicht nachstehen, so daß alle diese Spectralfarben in der Tafel jedenfalls auf einer Geraden liegen müssen. Das Gleiche gilt von allen Spectralfarben, deren Brechbarkeit die von *F* übertrifft. Die Tafel muß demnach ein Dreieck seyn mit einer krummlinig abgestumpften Ecke.

Diese Gestalt der begrenzenden Linie bildet eine wesentliche Unterstützung der Lehre von den drei Grundempfindungen, da die drei Ecken des Dreieckes wenigstens im Allgemeinen eben jenen Tönen entsprechen, welche oben auf ganz anderem Wege als die der drei Grundempfindungen ermittelt wurden.

Da jede Projection der Farbentafel eine solche ist, so kann man über den Winkel, welchen die beiden in der stumpfen Ecke zusammenstoßenden Dreiecksseiten bilden, frei verfügen, man wird sie demnach am besten den Seiten des Dreieckes $N_1 N_2$ und $N_2 N_3$ des Dreieckes $N_1 N_2 N_3$ parallel verlaufen lassen und hat alsdann nur mehr ihren relativen Abstand vom Punkte *O* zu bestimmen. Dieser ist schon einigermaßen dadurch bedingt, daß man weiß, von welchen Stellen an die Krümmung beginnen und daß letztere eine stetige seyn muß. Die Längen der Dreiecksseiten endlich erhält man dadurch, daß man von *O* aus gerade Linien nach N_1 und N_2 zieht und deren

Durchschnittspunkte S_1 , S_2 mit den Seiten der Spectralfarbentafel sucht. Diese letztere Construction beruht auf der Voraussetzung, daß wenn Licht von der Schwingungsdauer, wie sie einer der Grundempfindungen entspricht, auf das Auge fällt, vorzugsweise nur diese Grundempfindung ausgelöst werde, und daß die Mitwirkung der beiden anderen sich im Wesentlichen nur so geltend mache, als ob etwas Weißs beigemischt werde, nicht aber eine Verschiebung des Farbentones bedinge. Diese Voraussetzung ist gewiß nicht ganz richtig, kann aber doch als erste Näherung zugelassen werden.

Man sieht aus dem Allen, daß die Form der Spectralfarbentafel S_1 , S_2 , S_3 durch das vorliegende Beobachtungsmaterial nur im Großen und Ganzen bestimmt ist.

Wenn aber die Gestalt, wie man sie aus diesen Angaben entnehmen kann, zugleich noch andere hervorragende Eigenschaften besitzt, so erhält sie dadurch einen höheren Werth.

Daß dies wirklich der Fall ist, sieht man auf den ersten Blick, wenn man die den Müller'schen Beobachtungen entsprechende Curve S_1 , S_2 , S_3 in die Tafel einträgt. Man bemerkt nämlich sofort, daß sie der von Müller selbst gegebenen Tafel entspricht, bei deren Construction noch andere Momente in Betracht gezogen wurden.

Müller hat nämlich bei der Construction seiner Farbentafel neben seinen eigenen Beobachtungsergebnissen noch den schon früher von Helmholtz angewendeten Gedanken benutzt, wonach die Tafel so gebildet werden soll, daß gleichen scheinbaren Helligkeiten auch gleiche Gewichte entsprechen.

Da für 4 Farbenpaare solche Schätzungen von Helmholtz gemacht wurden, und da andererseits die Curve S_1 , S_2 , S_3 diesen Schätzungen sehr wohl entspricht, so daß die complementären Farben jederzeit an Hebelarmen wirken, welche ihren scheinbaren Helligkeiten umgekehrt proportional sind, so hat man in dieser Curve zugleich den Ausdruck für die Helmholtz'schen Schätzungen über

die Helligkeiten und für Müller's Beobachtungen über die Sättigung der Mischfarben.

Dieses Zusammentreffen hat aber hier noch eine viel tiefere Bedeutung.

In dem Farbendreiecke $N_1 N_2 N_3$ ist nämlich das relative Maafs der Gewichte $P_1 P_2 P_3$ nicht mehr willkürlich, da durch die Constanten des Mischungsgesetzes auch die Lage des Weißen bestimmt ist. Da nun in der einen Theil des Farbendreieckes bildenden Spectralfarben tafel die Gewichte den scheinbaren Helligkeiten proportional zu setzen sind, so gilt diefs für das ganze Dreieck und man kann demnach einfach J an die Stelle von P treten lassen, eine Bemerkung, die schon früher gemacht wurde.

Der ganze Verlauf der Spectralfarbencurve lehrt nun, in welchem Grade die einzelnen Spectralfarben bei der Mischung in's Gewicht fallen, mit welchem Momente sie in Betracht kommen, da diefs der Entfernung vom Punkte O d. h. vom Schwerpunkte der Tafel proportional ist.

Nun sieht man sofort, dafs bei gleicher scheinbarer Helligkeit das Violett am meisten, Gelbgrün am wenigsten, Roth mehr als Grün in der Mischung sich geltend macht.

Kurz es scheint, dafs diejenigen Farben, welche im weissen Lichte am schwächsten vertreten sind, in der Mischung am stärksten zur Geltung kommen und umgekehrt.

Wie kann man aber bestimmen, in welchem Maafse die einzelnen Farben im weissen Lichte vertreten sind?

Hier bedarf es offenbar einer Verständigung, da z. B. im Dispersions- und Diffractions-Spectrum je nach der Breite der einzelnen Farben die relativen Helligkeiten sehr verschieden ausfallen.

Am Einfachsten ist es offenbar wieder das ideale Spectrum zu Grunde zu legen und zu sagen, im weissen Lichte kommen den einzelnen Farben jene Helligkeiten zu, die sie in einem Spectrum besitzen, in welchem gleich breite Räume gleichen Differenzen der Schwingungszahlen ent-

sprechen. Diese Helligkeiten kann man alsdann wohl passend als die natürlichen Helligkeiten bezeichnen.

Nach dieser Definition würden Gelb und Gelbgrün die größte, Violett die geringste natürliche Helligkeit besitzen, und sie schließt sich demnach vollständig dem gewöhnlichen Sprachgebrauche an, wonach man die ersten Farben kurzweg als helle, Blau und Violett aber als dunkle bezeichnet. In diesen Intensitätsverhältnissen findet man auch die einzelnen Farben bei den gefärbten Körpern vertreten, welche als absorbirende Medien aus den ihnen dargebotenen Farben des Sonnenlichtes auswählen, ohne daß dabei abzusehen wäre, weshalb sie gerade die einen oder die anderen bevorzugen sollten.

Unter diesem Gesichtspunkte verliert nun auch die eigenthümliche Asymmetrie der Farbentafel ihr Befremdendes, scheint es doch ganz natürlich, daß zwei complementäre Farben einander in jenen Verhältnissen ergänzen, in welchen sie im weißen Lichte vertreten sind, und daß diejenigen, welche sich in dem weißen Sonnenlichte trotz ihrer geringen Intensität geltend machen, auch sonst in der Mischung von hervorragender Bedeutung sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch auf einen Umstand aufmerksam machen. Man kann sich nämlich die Aufgabe stellen, an der Hand der Farbentafel die scheinbaren Helligkeiten zu ermitteln, welche den einzelnen Farben im idealen Spectrum zukommen müssten unter der Voraussetzung, daß die Complementärfarben sich zu Weiß von gleicher Helligkeit ergänzen. Dann erhält man eine Helligkeitscurve, wie sie in Fig. 5 Taf. I über dem Spectrum eingezeichnet ist. Diese Curve scheint wirklich so ziemlich den natürlichen Helligkeiten zu entsprechen, so daß man alsdann sagen könnte, *im idealen Spectrum haben die Summen der Helligkeiten complementärer Farben stets denselben Werth*. Dieß ist jedoch nur als ein hingeworfener Gedanke zu betrachten, der auf tiefere Begründung keinen Anspruch macht.

§. 10. Dagegen muß ein anderer Umstand, der sich

aus der Betrachtung der Farbentafel ergibt, noch etwas eingehender beleuchtet werden.

Nähert man sich von irgend einem Punkte auf der Gränzcurve der Farbentafel ausgehend in gerader Linie dem Weißen, so kommt man zu Farben von stetig abnehmender Sättigung. Auf jeder solchen Geraden ist demnach die Sättigung eine Function der Entfernung von O . Sollte nun nicht auch auf der Curve $S_1 S_2 S_3$ die Sättigung mit der Entfernung von O Hand in Hand gehen? Sollten nicht diejenigen Stellen des Spectrums, welche auf dieser Curve dem Weißen am nächsten liegen, auch thatsächlich weniger intensiv gefärbt erscheinen, als diejenigen, welche in ferner liegenden Punkten ihre Repräsentanten finden?

Ein solches Verhalten hat auch unter einem anderen Gesichtspunkte große Wahrscheinlichkeit für sich, nämlich: da eine gleichzeitige richtig bemessene Auslösung der drei Grundempfindungen gar keinen eigentlichen Farbeindruck, sondern nur den des Weißen hervorruft, so kann man mit Recht erwarten, daß diejenigen Farbeempfindungen, bei welchen wesentlich nur eine einzige der Grundempfindungen in's Spiel kommt, auch die entschiedensten, die am meisten gesättigten seyen.

In der That bedarf es nur eines Blickes auf ein reines Spectrum, um sich davon zu überzeugen, daß in jenen Gegenden, welche den drei Grundfarben entsprechen, der specifische Farbeindruck ein Maximum erreicht, während zwischen ihnen Uebergangstöne bemerkt werden, welche ihnen an Sättigung bedeutend nachstehen.

Nach der Spectralfarbentafel hat man die Sättigungsminima bei den Schwingungszahlen 558 und 636 zu suchen, also das eine in der Mitte zwischen D und E und das andere etwas vor F . Wegen der hinter F beginnenden Fluorescenz dürfte jedoch die letztere Stelle eine kleine Verschiebung gegen das brechbarere Ende hin erleiden.

Man findet an den genannten Stellen die Töne „Gelbgrün“ und an der anderen je nach der Helligkeit „Grün-

blau“ oder „Cyanblau“. Schon der Umstand ist charakteristisch, daß für diese Töne keine einfachen Farbenbezeichnungen existiren. Denn während man den einen Ton in allen Sprachen durch die beiden Worte Gelb und Grün bezeichnen muß, so hat für die Farbe in der Umgebung von *F* erst Helmholtz einen besonderen Namen „Cyanblau“ erfunden, während frühere Forscher sie bald Blau bald Blaugrün nannten.

Viel auffallender zeigt sich das eigenthümliche Verhalten dieser beiden Stellen, wenn man die Helligkeit eines reinen Spectrums in weiten Gränzen verändert.

Schon Helmholtz und andere Forscher machen gelegentlich öfter darauf aufmerksam, daß die Vertheilung der Farben im Spectrum von der Helligkeit abhängig sey, und daß bei einzelnen Spectralfarben eine Aenderung der Helligkeit von einer solchen des Tones begleitet sey. Aber diese Veränderungen sind meines Wissens noch nirgends im Zusammenhange studirt worden.

Da diese Erscheinungen für die Lehre von den drei Grundempfindungen von höchster Bedeutung sind, so will ich eine kurze Beschreibung hier folgen lassen:

Wenn man in einem Spectrum große Helligkeitsänderungen hervorrufen will, ohne der Reinheit desselben zu schaden, so muß man diese Aenderungen durch Diaphragmen hervorbringen, welche bei objectiver Darstellung an der projicirenden Linse bei Benutzung eines Spectralapparates vor den Objectiven anzubringen sind. Oeffnen und Schließen des Spaltes ist zur Erreichung des gleichen Zieles nicht geeignet.

Verfährt man auf die angegebene Weise, wobei die Objectivdarstellung mit Anwendung des bekannten doppelten Schirmes zur Isolirung einzelner Farben weitaus den Vorzug verdient, so kann man bei stetiger Abnahme der Helligkeit die folgenden Beobachtungen machen:

Während man bei sehr kräftiger Beleuchtung dicht hinter *D* helles, aber nicht sehr sattes Gelb, in der Gegend von *F* aber (bei directer Fixation vgl. Maxwell)

ein weißliches Blau erblickt, so erscheint schon in einem mäßig hellen Spectrum, wie es für fortgesetzte Beobachtung der Fraunhofer'schen Linien am wohlthuendsten ist, das Gelbe nur mehr auf einen äußerst schmalen Streifen beschränkt, der etwa um $\frac{1}{10}$ der Entfernung DE von D entfernt gegen E zu liegt. Nach Anwendung der zweiten Spalte, welche einen schmalen Streifen des Spectrums isolirt, wird es sehr schwer, entschiedenes Gelb zu erkennen, es scheint vielmehr ein beinahe unmittelbarer Uebergang von Orange in Gelbgrün stattzufinden. Bei einem Spectrum von dieser Helligkeit liegt D im Orange, F im Blaugrünen, welches sich noch ein wenig hinter F erstreckt, Blau, wenigstens entschiedenes Blau wie Ultramarin ist kaum mehr erkennbar, sondern der ganze Raum hinter dem Blaugrün zeigt eine violette Färbung.

Fährt man mit der Verminderung des Lichtes fort, so schreiten auch die röthlichen Töne immer weiter gegen die Mitte des Spectrums zu. Die Umgebung von D zeigt die Farbe der Mennige, Gelb verschwindet ganz und erst ein wenig vor der Mitte zwischen D und E beginnt das Grüne und erstreckt sich noch etwas über F hinaus, wo es ohne weitere Vermittelung dicht an das Violette gränzt.

Man hat jetzt nur mehr die drei Farben Roth, Grün und Violett vor sich. Hiebei ist das violette Ende noch nicht merklich verkürzt, wohl aber das Rothe, welches jedoch gegen die brechbarere Seite verschoben erscheint.

Vermindert man die Helligkeit noch mehr, so wird zuerst das Violette gänzlich unsichtbar, das Rothe erscheint Braunroth, das Grüne blaßt ab. Allmähig wird auch das Braunrothe unsichtbar und nur der mittlere Theil des Spectrums bleibt noch im blaßgrünen Tone erkennbar.

Endlich verschwindet auch dieser Anflug einer Farbe, ohne daß deshalb die Lichtempfindung aufhört, man kann vielmehr bei gehörig ausgeruhtem Auge die Fraunhofer'schen Linien von D bis F und zwar sogar die feinsten derselben noch lange als dunkle Linien auf matt weißlichem Grunde erblicken.

Diese Beobachtungen zeigen schlagend, daß die drei Farben, Roth, Grün und Violett eine hervorragende Rolle spielen, während die zwischen ihnen liegenden Uebergangstöne viel wechselnder und unbeständiger sind, und bei geringer Helligkeit gänzlich verschwinden.

Auch unter den Pigmentfarben zeichnen sich die Repräsentanten der Grundfarben durch besondere Sättigung aus, nur tritt hier das Ultramarinblau an Stelle des Violetten, was wohl in der geringen Helligkeit des letzteren seinen Grund haben mag. Scharlachroth oder Zinnober, Schweinfurter Grün und Ultramarin machen vor allen anderen Pigmentfarben den Eindruck intensiver satter Farbe, und wurden wohl auch deshalb von Maxwell zu Ausgangspunkten für seine Farbentafel gewählt. Für Blaugrün und Gelbgrün dagegen sucht man unter Farbstoffen und überhaupt unter Körperfarben vergeblich nach Repräsentanten, welche sich an Sättigung mit den eben genannten Farben messen könnten.

Vielleicht ist es auch nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, daß für jenes Gewebe, welches die Farbe als solche (nicht den Glanz) am meisten zur Geltung bringt, für Sammet, Roth, Grün und Violett, sowie sämtliche Purpurtöne, welche in der Farbentafel ebenfalls beträchtlichen Abstand vom Weiß zeigen, mit Vorliebe gewählt werden. Während Gelb und Gelbgrün, sowie Cyanblau durchaus keine sogenannten Sammetfarben sind.

§. 11. Zur Ergänzung der bisher durchgeführten Untersuchungen muß aber auch noch über die Vertheilung der *Farbentöne* in der Tafel gesprochen werden, weil einerseits auch dieser Punkt noch eine weitere Unterstützung der Lehre von den drei Grundempfindungen geben kann, andererseits aber erst hiebei klar wird, warum unter den unendlich vielen Dreiecken, welche zur Darstellung des Mischungsgesetzes sich eignen, gerade das gleichseitige den Vorzug verdient.

Die Theilung der Farbentafel in Töne stößt auf bedeutende Schwierigkeiten, da unser Urtheil darüber, ob zwei

Farben sich im Tone gerade soviel von einander unterscheiden als zwei andere, ein sehr schwankendes ist. Nichtsdestoweniger giebt es auch hier Gränzen für die Unsicherheit unsres Urtheiles und es lassen sich viele Fälle denken, in denen man mit der grössten Entschiedenheit aussagen kann, daß der Unterschied zweier gegebenen Töne grösser oder kleiner sey, als der von zwei anderen.

So sieht man z. B. bei dem Versuche mit Hülfe des Farbenkreisels durch geeignete Pigmente die Farbentafel wirklich herzustellen, daß diese Differenzen der Töne in dem Newton'schen, beziehungsweise in dem von Helmholtz modificirten Newton'schen Farbenkreise nicht gleich groß sind.

Wenn man nämlich die aufeinander folgenden Töne Violett, Purpur, Roth mit ihren Complementärfarben: Gelbgrün, Grün und Blaugrün vergleicht, so sieht jedes unbefangene Auge auf den ersten Blick, daß die drei ersteren wesentlich grössere Verschiedenheiten zeigen, als die drei letzteren.

Wählt man z. B. zur Darstellung dieser Farbenpaare ein Anilinviolett, Purpurlack (im Handel: Rosalack) und Zinnober, so hätte man als Ergänzungsfarben gelbgrünen Zinnober, Smaragdgrün und dunkel Permanentgrün anzuwenden¹⁾. Die letzteren Töne stehen einander viel näher als die ersteren, so daß demnach ganz kleine Aenderungen im Tone des Grünen sehr bedeutende Aenderungen in den Ergänzungsfarben bedingen.

Will man einen Farbenkreis mit gleichviel differirenden Tönen herstellen, so muß man den gegenüberstehenden Sektoren theilweise verschiedene Breite geben.

Zur Herstellung einer solchen Farbenreihe mit gleich großen Unterschieden scheinen mir die folgenden Töne die geeignetsten: Carminroth (pulverisirter Carmin) Zin-

1) Die Namen von Pigmenten beziehen sich, insofern es solche sind welche für feine Malerfarben verwendet werden, sämmtlich auf Aquarell und zwar auf eine Musterkarte von Dr. Schönfeld in Düsseldorf.

oberroth Orange, Gelb, Gelbgrün, *Grün*, Cyanblau, Ultramarinblau¹⁾, *Blauviolett*, Purpurviolett, Purpur. Stellt man diese Töne, die theilweise schon nach Farbstoffen benannt oder sonst ziemlich präcise bezeichnet sind, durch Pigmente dar, so entsprechen sie der oben aufgestellten Bedingung gleicher Differenzen sichtlich gut.

Hiebei ist auffallend, daß die Anzahl der zwischen je zwei Grundfarben eingeschalteten Töne immer die gleiche ist, ein Umstand, der vom Standpunkte der Young-Helmholtz'schen Theorie sehr natürlich erscheint.

Trägt man diese Töne in die mit dem gleichseitigen Dreiecke gebildete Farbentafel ein, so nehmen sie natürlich nicht sämmtlich gleich breite Sektoren ein, aber die Zu- und Abnahme dieser Sektoren geschieht doch stetig nach einem einfachen Gesetze, so daß sich auf einem um 0 geschlagenen aus der Tafel ausgeschnittenen Kreise die Vertheilung der Töne übersichtlich darstellt.

Die Sektoren nehmen stetig zu, vom Purpur bis zum Grünen und dann auf der anderen Seite wieder ebenso stetig ab.

Der große Kreis, welcher in Fig. 4 um das Farbensdreieck beschrieben ist, ist als Vergrößerung eines kleinen Kreises zu betrachten, den man sich aus der Tafel S_1, S_2, S_3 ausgeschnitten denken muß.

Die Stücken, welche die einzelnen Sektoren aus dem Umfange des Farbensdreieckes ausschneiden, geben die Räume, welche den einzelnen Tönen im idealen Spectrum anzuweisen sind. Diese Räume werden am größten für die Grundfarben, am geringsten für die Uebergangstöne. Die thatsächliche Vertheilung der Farben im Spectrum entspricht dieser Eintheilung ungleich besser, als die von Listing angegebene, wonach den einzelnen Tönen im idealen Spectrum gleiche Breite zukommen soll.

Selbstverständlich gilt aber auch diese Eintheilung in

- 1) Es schien mir viel zweckmäßiger, die Bezeichnung Indigblau ganz zu verbannen, da das Indigo eine dunklere Schattirung des in Frage kommenden Tones darstellt.

Töne, sowie überhaupt die ganze Farbentafel streng genommen nur für bestimmte Helligkeiten, sie kann also wie überhaupt alle in dieser Abhandlung ausgesprochenen Resultate nur als eine erste Näherung betrachtet werden.

Durch die letzte Untersuchung sind wir ganz allmählig auf die Darstellung der Farbentafel durch Pigmente geführt worden.

§. 12. Es wird nun sehr zweckmäfsig seyn, wenn man sich davon Rechenschaft giebt, wie denn eine solche gemalte Farbentafel, deren Richtigkeit man dann Stück für Stück auf dem Farbenkreisel prüfen kann, eigentlich aussehen wird.

Jedenfalls ist aus dem Dreiecke der Farbenempfindungen abermals ein kleineres Stück auszuschneiden als das der Spectralfarbentafel, da auch die intensivsten Farbstoffe an Reinheit noch weit hinter jenen des Spectrums zurückstehen.

Soll nun die Mischung der in die Tafel eingetragenen Pigmentfarben, wenn man sie auf dem Farbenkreisel vornimmt, ohne Weiteres die Resultate der Formel wiedergeben, so muß man sie so auftragen, daß sie sämmtlich gleiches Gewicht haben. Alsdann wird sich die Mischfarbe aus zwei Farben, deren jede die Hälfte der Farbenscheibe einnimmt, genau in der Mitte zwischen den Stellen beider Farben finden. Soll aus zwei Farben, welche sich auf ein und derselben durch O gehenden Geraden, aber auf verschiedenen Seiten von O befinden, Weiß gemischt werden, so müssen sich alsdann die auf der Farbenscheibe eingenommenen Sektoren umgekehrt verhalten wie die Entfernungen der beiden Farben von O , d. h. vom Weißen.

Auf einer solchen Tafel müssen also alle vorkommenden Farben dem Auge gleich hell erscheinen.

So trefflich sich eine solche Tafel zur Prüfung der Gesetze eignen würde, so würde sie doch einen sehr unnatürlichen Anblick gewähren. Selbst bei Verwendung des lebhaftesten Blau und Violett könnte man kein Grün und

Grüngelb mehr in der Tafel unterbringen, sondern nur ein Braun und Olivengrün. Will man dagegen wirkliches Gelb in der Tafel haben, so müßte sie eben nach der anderen Seite hin unvollständig bleiben.

Sollen hingegen die verschiedenen Farben mit ihren natürlichen Helligkeiten in der Tafel vertreten seyn, so würden bei einer der Spectralfarbentafel ähnlichen Gestalt an zwei einander gegenüberstehenden Punkten der Begrenzung mithin in sehr verschiedenen Entfernungen vom Weissen sich Farben befinden, welche in gleich großen Mengen gemischt Weiß geben. Die Helligkeiten wären demnach auf jeder durch O gefunden Geraden den Entfernungen von O umgekehrt proportional. Für die absolute Helligkeit der auf einer solchen Geraden befindlichen Punkte kann man alsdann die Bedingung stellen, daß sie durch Mischung (auf dem Kreisel) der beiden an den Endpunkten der Geraden befindlichen Farben entstanden seyn soll. Da nun das Weiß all diesen Geraden gemeinschaftlich ist, so ist auch das Helligkeitsmaaß für alle bestimmt.

Nennt man die Intensitäten der beiden an den Endpunkten einer solchen Geraden befindlichen Ergänzungsfarben J' und J'' , während die des aus ihnen resultirenden Weiß $= 1$ seyn soll, ihre Entfernungen von O aber l' und l'' seyn mögen, so hat man alsdann die Gleichungen

$$J' + J'' = 1$$

und

$$l' J' = l'' J''$$

woraus

$$J' = \frac{l''}{l' + l''}$$

und

$$J'' = \frac{l'}{l' + l''}$$

folgt.

Mischt man nun die beiden Farben in solchem Verhältnisse, daß sie auf der rotirenden Scheibe die Sektoren s' und s'' einnehmen, so ist die Intensität der Mischfarbe

$$J = s' J' + s'' J'',$$

während

$$s' + s'' = 1 \text{ ist.}$$

Nennt man nun die Entfernungen des Punktes, in dem die Mischfarbe ihre Stelle findet, von den Endpunkten der Geraden λ' und λ'' , so gilt außerdem noch die Gleichung:

$$\lambda' s' J = \lambda'' s'' J'',$$

da die Farben mit den Gewichten $s' J'$ und $s'' J''$ in Rechnung zu bringen sind. Aus diesen Gleichungen ergibt sich schliesslich nach einigen einfachen Substitutionen:

$$J = \frac{1}{\frac{\lambda'}{l'} + \frac{\lambda''}{l''}}$$

Die Discussion dieser Gleichung lehrt, dass man die Helligkeit J durch die Ordinaten einer gleichseitigen Hyperbel darstellen kann, deren Hauptaxe der Ordinatenaxe parallel ist. Da die Ordinaten J' und J'' in den Endpunkten sowie in O nämlich $\frac{1}{2} = \frac{J' + J''}{2}$ bekannt sind, so kann man sich leicht einen Ueberblick über den Verlauf der Helligkeit auf jeder durch O gehenden Geraden verschaffen.

Will man die Helligkeitsverhältnisse (Gewichtsverhältnisse) der ganzen Tafel übersehen, so muss man entweder Zahlen beisetzen, oder was wohl noch vorzuziehen ist, Curven gleichen Gewichtes, also gewissermassen Niveaulinien ziehen. Zeigt eine nach diesen Principien gebaute Farbentafel wirklich dieselbe Gestalt, wie die Spectralfarbentafel, und auch auf ihrem Umfange Farben von relativ grösster Reinheit und von den natürlichen Helligkeitsverhältnissen, so läge darin eine Bestätigung des oben als Vermuthung hingestellten Gesetzes, wonach durch die Mischung complementärer Spectralfarben in jenen Helligkeiten, welche ihnen im idealen Spectrum zukommen, reines Weiss von bestimmter Intensität entstehen soll.

Mit dieser Betrachtung über das Aussehen einer wirklich mit Pigmenten ausgeführten Farbentafel mag diese Abhandlung geschlossen werden.

Die verschiedenen hier durchgeführten Untersuchun-

gen werden zur Genüge zeigen, daß nicht nur die Beobachtungen Farbenblinder auf die Lehre von drei Grundempfindungen führen müssen, sondern daß es auch im Gebiete des normalen Sehens Reihen von Erscheinungen giebt, welche aus dieser Theorie sich einfach und ungezwungen erklären lassen.

Freilich sind alle diese Erklärungen und alle die aufgestellten Gesetze nichts weiter, als erste Annäherungen. Denn schon der eine Satz, welcher allen späteren Entwicklungen zu Grunde liegt, wonach der Ton einer Farbe durch Variationen der Helligkeit und durch Beimischung von Weiß nicht geändert werden soll, ist nicht strenge richtig. Ebenso läuft bei der Bestimmung der einzelnen Constanten gar manche Willkür unter. Aber es liegt in der Natur dieser so schwer scharf zu beobachtenden Erscheinungen, daß man hier nur durch die Fülle des beigebrachten Materiales, und durch das Zusammentreffen verschiedener beweisender Momente ersetzen kann, was den einzelnen Beobachtungen an Schärfe, den einzelnen Beweisen an Kraft mangelt.

Immerhin gewähren die aufgestellten Gesetze einen einfachen und klaren Ueberblick über das bisher bekannte Beobachtungsmaterial, und immerhin bietet der Umstand, daß diese Gesetze sich nur auf Grundlage der Lehre von den Grundempfindungen so einfach aussprechen lassen, ja überhaupt nur durch diese Theorie gefunden werden konnten, eine kräftige Stütze für die ganze Anschauung.

Andererseits zeigen auch die durchgeführten mathematischen Entwicklungen mit großer Deutlichkeit, wo und in welchem Sinne weiteres Beobachtungsmaterial zu sammeln ist, vielleicht findet sich ein oder der andere Forscher dadurch angeregt, diese Lücken zu ergänzen.

Hier mögen zunächst noch einmal die gewonnenen Resultate zusammengefaßt werden:

Aus der Lehre von den drei Grundempfindungen folgt mit Nothwendigkeit, daß es außer den im Spectrum vertretenen Farbentönen noch welche gebe, die keine Repräsen-

tanten im Spectrum besitzen (die Purpurtöne). Diese Töne müssen ihre Ergänzungsfarben in der mittleren Gegend des Spectrums finden.

Ferner ergibt sich aus dieser Theorie ein einfaches Gesetz für die Schwingungszahlen (n' und n'') zweier Ergänzungsfarben. Es lautet:

Das Product aus den Differenzen zwischen den Schwingungszahlen zweier Ergänzungsfarben und jenen der beiden Farben, welchen sich die Complementary der Gränzfalten des Spectrums asymptotisch nähern, ist eine Constante oder

$$(\alpha - n')(n'' - \beta) = \gamma^2.$$

Die Schwingungszahl n_2 der Grundempfindung des Grünen ist nahezu das arithmetische Mittel aus den Schwingungszahlen der Gränzfalten des unter gewöhnlichen Verhältnissen sichtbaren Spectrums (Farbenspectrums).

Die Differenzen zwischen den Schwingungszahlen der ersten und zweiten, sowie der zweiten und dritten Grundempfindung sind gleich groß, oder

$$n_2 - n_1 = n_3 - n_2.$$

Die Differenz zwischen den Schwingungszahlen der beiden extremen Grundempfindungen und den Schwingungszahlen der ihnen nächst liegenden Gränze des Spectrums ist nahezu halb so groß.

Denkt man sich demnach ein Spectrum so gezeichnet, daß gleich breite Räume desselben gleich viel verschiedene Schwingungszahlen umfassen (ideales Spectrum) und theilt man dieses in sechs gleiche Theile, so hat man den Farbenton der ersten Grundempfindung beim ersten, den der zweiten beim dritten und den der letzten beim fünften Theilstriche zu suchen.

Die drei Grundempfindungen entsprechen demnach dem Roth nahe vor C, dem Grün zwischen E und b und der Gränze von Blau und Violett bei G.

Werden die drei Grundempfindungen gleichzeitig erregt, so kann man die Gewichte, welche diesen Erregungen entsprechen, in zwei Gruppen theilen, so daß die Mischfarbe der einen Gruppe Weiß ist, während die andere nur mehr

zwei Grundempfindungen umfasst. Die Bestimmung des Farbentones einer beliebigen Mischfarbe lässt sich demnach immer zurückführen auf die Ermittlung des Farbentones, welcher der durch Erregung von nur zwei Grundempfindungen entstandenen Mischfarbe zukommt. Zu dieser Bestimmung dienen folgende Sätze:

Werden zwei Grundempfindungen erregt, unter denen sich die des Grünen befindet, so erhält man die Schwingungszahl n der Mischfarbe, indem man die Gewichte der Erregungen (P_1 und P_2 oder P_2 und P_3) mit den Schwingungszahlen der betreffenden Grundempfindungen multiplicirt und die Summe dieser beiden Producte durch die Summe der beiden Gewichte dividirt. Mithin hat man je nachdem

$$n = \frac{P_1 n_1 + P_2 n_2}{P_1 + P_2}, \quad \text{oder} \quad n = \frac{P_2 n_2 + P_3 n_3}{P_2 + P_3}$$

Werden die erste und letzte Grundempfindung erregt, so muß man sich damit begnügen, die Schwingungszahl der Ergänzungsfarbe zu bestimmen. Diese erhält man, indem man die Gewichte sucht, welche man der Grundempfindung des Grünen geben, sowie einer der beiden anderen zulegen muß, um Weiß zu erhalten. Die aus diesen Gewichten berechnete Schwingungszahl ist die der Ergänzungsfarbe.

Bei all' diesen Rechnungen scheint es zulässig, Gewicht und scheinbare Helligkeit als gleichbedeutend zu betrachten.

Nicht nur das Mischungsgesetz oder die Beobachtungen an Farbenblinden, sondern auch die Erscheinungen, welche ein Spectrum bei sehr großen Variationen der Helligkeit darbietet, führen auf die Annahme derselben drei Grundempfindungen.

München, im Juli 1873.

„Anmerkung: In Fig. 3 Taf. I wurde die horizontale punktirte Asymptote durch einen Irrthum etwas zu tief gelegt, man muß dieselbe um $\frac{1}{2}$ der Entfernung der beiden mit 62 und 63 bezeichneten Horizontalen nach oben gerückt, und demnach auch die schief verlaufende, punktirte Axe in entsprechender Weise verschoben denken.“

IV. Untersuchungen über die Transpiration von Salzlösungen; von Dr. Theodor Hübener,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Rostock.

Die Untersuchungen, welche bisher über die Bewegung von Flüssigkeiten in Capillarröhren angestellt wurden, hatten den Zweck, die Momente festzustellen, von denen die schnellere oder langsamere Bewegung abhängig war. Es stellte sich heraus, daß die Bewegungsgeschwindigkeit in erster Weise abhängig sey von der Beschaffenheit der Röhren und zwar von der größeren oder geringeren Weite derselben, während die Dichte der betreffenden Flüssigkeit sich von nur geringem Einfluß zeigte, wie schon die mit der Prüfung der Poiseuille'schen Versuche betraute Commission bemerkt, welche sich dahin ausspricht ¹⁾: „daß man es als eine vollkommen erwiesene Thatsache ansehen kann, daß, wenn die Dichte der Flüssigkeit einen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Ausfließens der Flüssigkeiten durch Röhren von kleinen Durchmessern ausübt, dieser Einfluß sehr schwach ist“. Eine Bestätigung fand dieser Ausspruch durch die von Girard sowie von Poiseuille angestellten Versuche über die Ausflußgeschwindigkeiten von Alkohol und Gemischen von Alkohol und Wasser durch Capillarröhren. Die Ausflußgeschwindigkeit nimmt nicht mit der Dichte der Flüssigkeit, also mit steigendem Wassergehalte, zu, sondern im Gegentheile nimmt sie mit steigendem Wassergehalte Anfangs ab und erreicht ein Minimum, welches, wie Poiseuille bereits nachwies, mit dem Maximum der beim Vermischen von Alkohol mit Wasser stattfindenden Contraction zusammenfällt. Außerdem fand schon Girard, daß die Ausflußgeschwindigkeit einer Chlorkaliumlösung größer ist als die einer Chlornatriumlösung von derselben Dichte.

Aus diesen Erscheinungen läßt sich mit einiger Sicher-

1) Pogg. Ann. Bd. 58, S. 436.

heit schliessen, daß nicht nur die Schwere und die Capillaradhäsion allein die Gröfse der Ausflufsgeschwindigkeit bedingen, sondern daß noch ein anderes Moment vorhanden seyn muß, welches die Ausflufsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst. Es liegt nahe, dieß Moment in einer im Innern der Flüssigkeit vorhandenen Reibung der Flüssigkeitstheilchen aneinander zu suchen, und wir hätten uns die Frage zu stellen:

Ist der Unterschied in den Bewegungsgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten in Capillarröhren als eine Function der Cohäsion anzusehen, und wodurch wird diese Cohäsion bedingt?

Bei der Beantwortung dieser Frage liegt es nahe, zunächst an die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeiten zu denken; es wird also zuerst zu untersuchen seyn, ob und in wie hohem Grade die Cohäsion einer Flüssigkeit abhängig sey von ihrer chemischen Zusammensetzung. Zu diesem Zweck wurden die nachfolgenden Untersuchungen zunächst mit den Lösungen verschiedener Salze angestellt; die erhaltenen Resultate bestätigten die beim Beginn der Arbeit gehegten Erwartungen in hohem Grade.

Wenn nun auch mein hochverehrter Lehrer, Hr. Professor Schulze, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Versuche angestellt wurden, schon einen kurzen Bericht über dieselben an die 45ste Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte einsandte¹⁾, so dürfte es doch ganz angemessen seyn, die ganze, seitdem nach verschiedenen Seiten hin erweiterte Versuchsreihe darzulegen, um aufs Neue die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf diesen Gegenstand hinzulenken, da derselbe vielleicht geeignet seyn dürfte, unsere Anschauungen über die moleculare Constitution chemischer Verbindungen in gewisser Beziehung zu vervollständigen.

Da es sich bei dieser ganzen Arbeit um relative Vergleichenungen handelte, so kam es hauptsächlich darauf an,

1) Tageblatt der 45. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte zu Leipzig S. 122.

die betreffenden Salzlösungen unter genau denselben Bedingungen durch dieselben Röhren fließen zu lassen, während die Beschaffenheit der Röhren selbst in Bezug auf ihren überall gleichmäßigen Durchmesser usw. als von mehr untergeordneter Bedeutung angesehen ward.

Zunächst wurden Salzlösungen von genau demselben specifischen Gewichte dargestellt. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde eine Waage von Westphal in Calbe benutzt, die sich für diese Zwecke als ganz besonders geeignet erwies, da sie auch bei Anwendung relativ geringer Flüssigkeitsmengen gestattete, das specifische Gewicht bis auf die vierte Decimale festzustellen. Die specifischen Gewichte der an einem Tage zu benutzenden Flüssigkeiten wurden vor jeder Versuchsreihe aufs Genaueste mit einander verglichen und sich etwa herausstellende Differenzen (die stets nur sehr geringe waren) ausgeglichen. Die Arbeit wurde in einem Raume vorgenommen, dessen Temperatur sich im Laufe des Tages um höchstens zwei Grad änderte; außerdem wurden, um die Temperatur der verschiedenen Flüssigkeiten möglichst gleich zu erhalten, die mit diesen gefüllten Gläser in ein Gefäß voll Wasser gestellt. Die Versuche mit einem und demselben Rohre wurden möglichst alle an einem Tage ausgeführt, wodurch es erreicht ward, daß die einzelnen Untersuchungen jeder Reihe fast bei derselben Temperatur geschahen, was durchausnothwendig war, denn eine Differenz von nur einigen Zehntel-Graden kann, wie dies besonders bei der am häufigsten benutzten Chlorkaliumlösung hervortritt, schon einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Ausflußgeschwindigkeit ausüben, besonders bei den weiteren Röhren.

Die zu den Versuchen benutzten Röhren hatten folgende Beschaffenheit. An ungefähr 50 Centimeter lange und durchschnittlich 1,78 Centimeter weite Glasröhren, welche sich unten zu plötzlich verengten, waren die betreffenden Capillarröhren angeblasen. Die Länge (l) und Weite (ϑ) dieser Röhren betragen für das Rohr

- I. $l = 380^{mm},5$; $\vartheta = 1,^{mm}235$
 II. $l = 400^{mm},6$; $\vartheta = 0,^{mm}180$
 III. $l = 400^{mm},54$; $\vartheta = 1,^{mm}12$
 V. $l = 402^{mm},05$; $\vartheta = 0,^{mm}98$
 VI. $l = 394^{mm},5$; $\vartheta = 0,^{mm}1694$.

Das Rohr VI zerbrach leider, bevor seine Capacität bestimmt werden konnte.

Um den weiteren Theil der Röhren waren als Marken zwei Ringe in genau 300 Millim. Abstand gelegt (bei einzelnen Versuchen war dieser Abstand geringer). Die Capacität der weiteren Röhren zwischen den Marken, also die Menge der bei jeder Beobachtung ausgeflossenen Flüssigkeit betrug für das Rohr

- I. = 69,4 Cubikcentm.
 II. = 79,0 "
 III. = 79,2 "
 V. = 70,2 "
 VI. = 80,6 "

Es wurde bei den einzelnen Versuchen nun nicht die in einer bestimmten Zeiteinheit abgelaufene Flüssigkeitsmenge bestimmt, sondern es wurde die Zeit gemessen, welche die zwischen den beiden Marken befindliche Flüssigkeit zum Durchlaufen durch das Capillarrohr gebrauchte. Als Zeitmesser diente eine Secundenuhr mit Arretirung. Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise:

Nachdem das auf das Sorgfältigste gereinigte Rohr hinlänglich mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt war, ward es fast ganz mit dieser gefüllt. Sowie das Flüssigkeitsniveau bis an die obere Marke hinabgesunken war, ward die Uhr, deren Stand vorher notirt war, in Gang gesetzt und erst wieder arretirt, wenn die Flüssigkeit bis zu der unteren Marke abgelaufen war. Diese Art der Beobachtung erwies sich als sehr genau, denn es wurden mit jeder Flüssigkeit in jedem Rohre wenigstens drei Versuche angestellt; es zeigten sich nur bei den engsten Röhren geringe, nie Minuten betragende, Differenzen, die sich

aufserdem stets auf während des Durchlaufens eingetretene geringe Temperaturveränderungen zurückführen ließen. Die Temperatur der Flüssigkeiten wurde vor und nach jedem Versuche gemessen, und wenn sich hierbei, was nur selten der Fall war, Differenzen zeigten, so wurde aus beiden Beobachtungen das Mittel genommen, was jedenfalls ohne große Fehler geschehen konnte. Die in den Tabellen angegebenen Grade sind R.^o (versehentlich sind dieselben in dem erst angeführten Berichte der Leipziger Versammlung als C.^o bezeichnet).

Die ersten Versuche wurden mit Lösungen von 1,059 spec. Gew. (bei 19^o,6), welche ungefähr 1 Theil Salz auf 10 Theile Wasser enthielten, angestellt. Bei den Vorversuchen hatten die genannten Marken nur einen Abstand von 105 Mm. und theile ich die hierbei erhaltenen Resultate, welche ganz geeignet waren, zu einer weiteren Fortsetzung der Arbeit zu ermuntern, der Vollständigkeit wegen mit. Es ergaben sich folgende Zahlen (*t* bezeichnet die Temperatur, *z* die Zeit):

Rohr	I		II	
	<i>t</i>	<i>z</i>	<i>t</i>	<i>z</i>
K Cl	17 ^o ,4	27"	17 ^o ,4	629"
Na Cl	17 ^o ,4	30"	17 ^o ,4	720"
NH ₄ Cl			19 ^o ,8	575"

Bei einer Entfernung der Marken von 285 Mm. trat die Differenz zwischen Chlorkalium und Chlornatrium schon deutlicher hervor, indem sich für ersteres 85", für letzteres 97" ergaben.

In der folgenden Tabelle betrug der Abstand der Marken 300^{mm}

Rohr	I		II		III		IV		V		VI	
	t°	z''	t°	z''	t°	z''	t°	z''	t°	z''	t°	z''
K Cl	16,7	89	16,0	2148	{17,2 18,6	143 136	17,2	372	19,8	320	{19,0 18,5	2522 2555
K Br	16,8	87	16,6	2060	16,9	138	17,8	371	17,7	328	{18,4 17,7	2508 2656
K J	16,8	86	16,8	1984	16,9	138	17,7	366	17,7	327	{18,5 17,6	2523 2610
Na Cl	16,7	101	16,8	2403	{17,2 18,6	166 154	17,2	445	19,8	366	19,0	2955
N H ₄ Cl	16,7	89	17,0	2042	19,8	135	19,8	365	19,9	323	19,2	2551

Von verdünnteren Lösungen (1,039 spec. Gew. bei 17°,6) wurde chloresäures Kalium mit Chlorkalium im Rohr IV verglichen; es gab

K Cl — 387"

K Cl O₃ — 386".

Die geringe Löslichkeit von chloresäurem Kalium sowie von Chlorammonium gestattete ein Experimentiren mit concentrirteren Lösungen nicht.

Vergleichen wir die in vorstehender Tabelle enthaltenen Zahlen mit einander, so zeigt sich, daß die Geschwindigkeit des Ausfließens aus Capillarröhren bei Salzlösungen von demselben specifischen Gewicht und im Uebrigen unter genau denselben Bedingungen um so geringer ist, je kleiner das Atomgewicht des gelösten Salzes ist. Außerdem zeigt sich schon hier, wenn wir die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen des Kaliums mit einander vergleichen, daß die Differenz in der Ausflußgeschwindigkeit hauptsächlich durch den Character des betreffenden Metalles bedingt wird, während Chlor, Brom und Jod nur in geringem Grade auf dieselbe influiren. Je enger außerdem das Rohr wird, um so mehr wächst das Verhältniß zwischen den Geschwindigkeiten, so verhalten sich z. B. für das weiteste Rohr Chlorkalium zu Chlornatrium wie 100 . 112,3, für das engste Rohr wie 100 . 115,6. Daß das Chlorammonium sich nicht den aus nur zwei Elementen zusammengesetzten Salzen anschließt, wird sehr wahrscheinlich

seinen Grund nur darin haben, daß es eine ternäre Verbindung ist. Weitere Untersuchungen, die sich auch über höher zusammengesetzte Verbindungen erstrecken, werden auch hierüber hoffentlich Aufschluß geben.

Die Differenz in den Ausflußgeschwindigkeiten nimmt mit der größeren Concentration noch mehr zu, wie sich dieß aus folgender Tabelle ergibt, welche die Ausflußgeschwindigkeiten angiebt für Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht 1,1058 bei 19°,2 R. betrug, und die ungefähr ein Theil Salz auf fünf Theile Wasser enthielten:

Rohr	I		II		III		IV *		V		VI	
	t^0	z''	t^0	z''	t^0	z''	t^0	z''	t^0	z''	t^0	z''
K Cl	20,0	81	19,8	1850	18,0	135	18,4	362	18,2	322	17,5	2558
K Br	"	78	"	1759	"	129	—	—	17,4	315	16,6	2508
K J	"	77	"	1715	"	127	—	—	"	309	"	2501
Na Cl	"	103	20,0	2426	"	173	18,4	477	18,2	423	17,5	3500
Li Cl ₂	"	154	18,8	3786	"	256	—	—	"	634	"	5139
H Cl	"	112										

* Leider zerbrach das Rohr IV, so daß in ihm nur Chlorkalium und Chlornatrium verglichen werden konnten.

Eine Vergleichung der hier gefundenen Zahlen ergibt ein nahezu überraschendes Resultat. Es verhalten sich nämlich die für Chlorkalium und Chlornatrium gefundenen Zahlen

im Rohr	I	wie	58,5 : 74,4
"	"	II	" 58,5 : 76,71
"	"	III	" 58,5 : 74,9
"	"	IV	" 58,5 : 77,1
"	"	V	" 58,5 : 76,8
"	"	VI	" 58,5 : 80,0.

Diese Zahlen stimmen theilweise (I und III) fast genau mit dem Aequivalentgewichte der betreffenden Salze überein, so daß man behaupten könnte:

Ver-
über
erden

nimmt
e sich
sfluß-
speci-
ie un-
elten:

VI	
t°	z''
7,5 2558	
6,6 2508	
2501	
7,5 3500	
5139	

ium und

ergiebt
n sich
nden

genau
e über-

„Die Ausflusgeschwindigkeiten verschiedener Salzlösungen verhalten sich bei einer bestimmten Concentration umgekehrt wie die Aequivalentgewichte der betreffenden Salze.“

Freilich findet dies Gesetz vorläufig nur für Chlorkalium und Chlornatrium Anwendung, für Chlorlithium aber nicht; letzteres schließt sich vielmehr nach dieser Richtung hin in seinem ganzen Verhalten mehr an die Gruppe der alkalischen Erden an, mit denen es ja auch in der Löslichkeit seiner Salze, z. B. des kohlensauren und phosphorsauren, große Aehnlichkeit zeigt.

In einem Falle wurde auch mit Chlorwasserstoffsäure operirt, und, wie sich aus der in der Tabelle mit aufgeführten Zahl ergibt, floß diese langsamer durch das Rohr als die Kalium- und Natriumverbindung des Chlors, schneller dagegen als Chlorlithium.

Nach Abschluß der beiden angeführten Versuchsreihen ward es möglich, auch Chlorrubidium mit in die Beobachtungen hineinzuziehen; es wurde in drei Röhren mit Chlorkalium verglichen und ergab folgende Zahlen:

Rohr	II		III		IV	
	t°	z''	t°	z''	t°	z''
KCl	16,8	1987	16,9	138	16,5	2658
Rb Cl	"	1922	16,7	133	"	2604

Es fließt also Chlorrubidium seinem größeren Aequivalentgewichte zu Folge schneller durch ein Capillarrohr als Chlorkalium, wenn auch die Differenzen außerordentlich klein sind.

Um endlich möglichst concentrirte Lösungen anwenden zu können, wurde eine in der Kälte gesättigte Lösung von dem am schwersten löslichen Chlorkalium dargestellt. Da die Versuche in einem ziemlich warmen Raum vorgenommen wurden, so stand in der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Krystallen, welche von wesentlich störendem Einflusse

auf die Ausflufsgeschwindigkeit hätten seyn können, nicht zu befürchten.

Die concentrirtesten Lösungen hatten ein specifisches Gewicht von 1,170 (bei 16°,8). Sie wurden in dem Rohre VI mit einander verglichen, bei einem Abstand der Marken von 200^{mm} und ergaben folgende Zahlen:

	<i>t</i> ^o	<i>z</i> ^{''}
K Cl	— 16,2	— 2033
K Br	— 16,2	— 1826
K J	— 16,2	— 1771
Rb Cl	— 16,2	— 1889
Na Cl	— 16,4	— 3336
Li Cl ₂	— 16,4	— 6596.

Der Unterschied zwischen Kalium, Natrium und Lithium tritt hier noch weit stärker hervor als dies bei den verdünnten Lösungen der Fall war; vor allen Dingen aber ist hier zu beachten, daß bei diesen Lösungen schon ein wirklicher Einfluß von Chlor, Jod und Brom nicht zu verkennen ist: die Jodverbindung mit dem größten Aequivalentgewicht fließt schneller als die Bromverbindung und diese wieder schneller als Chlorkalium. Auch das Rubidium (Caesium konnte leider bis jetzt noch nicht verwandt werden) zeigt hier schon eine größere Abweichung vom Kalium als bei den früheren Lösungen.

Um nun möglicher Weise eine Relation zwischen der Ausflufsgeschwindigkeit und dem absoluten Salzgehalte der Lösungen aufzufinden, wurde der letztere bestimmt. Es ergaben sich für die concentrirtesten Lösungen folgende Verhältnisse von Wasser zum Salz:

für K Cl	= 1 : 0,2523
K Br	= 1 : 0,2128
K J	= 1 : 0,2071
Na Cl	= 1 : 0,2306
Rb Cl	= 1 : 0,2104
Li Cl ₂	= 1 : 0,2953

Die Versuche, das specifische Gewicht der trockenen Salze zu bestimmen, scheiterten vorläufig an der Unzulänglichkeit der bisher in Anwendung gekommenen Methoden zur Bestimmung der Dichte in Wasser löslicher Salze. Erstlich waren die Salze, wenn auch nur in geringer Menge, in sämmtlichen benutzten Flüssigkeiten, wie Petroleum, Chloroform usw. löslich, und dann war es nicht möglich, die Salze in von Spalten und Luftbläschen ganz freien Stückchen zu bekommen. Es konnte daher mit Sicherheit kaum die zweite Decimale bestimmt werden, was für den vorliegenden Zweck nicht genügte. Es müssen sonach die erwähnten Vergleichungen einer späteren Arbeit vorbehalten werden.

Während die bisher beschriebenen Versuche sich auf die Alkalien beschränkten, wurden dieselben auch auf die alkalischen Erden ausgedehnt. Ein Vorversuch, bei welchem eine Lösung von Chlorcalcium von 1,106 spec. Gew. bei 18°,1 mit Chlorkalium verglichen wurde, gab für das Rohr V die Zahlen:

K Cl 327"

Ca Cl₂ 460",

zwei Zahlen, die sich fast genau umgekehrt zu einander verhalten wie die (älteren) Aequivalentgewichte.

Die nachstehende Tabelle enthält die Zahlen, welche Lösungen von Chlorverbindungen des Calciums, Bariums, Strontiums und Magnesiums, in drei Fällen mit Chlorkalium verglichen, gaben. Das specifische Gewicht dieser Lösungen betrug bei 16°,2 Temperatur 1,107

Rohr	I		II		III		V		VI	
	t°	z''	t°	z''	t°	z''	t°	z''	t°	z''
K Cl	16,0	88	16,0	2148	16,0	140	—	—	—	—
Mg Cl ₂	"	151	16,2	3616	"	244	16,0	603	16,6	4763
Ca Cl ₂	"	122	"	2609	"	197	"	486	"	3918
Sr Cl ₂	"	106	"	2507	"	172	"	415	"	3292
Ba Cl ₂	"	100	"	2385	"	160	"	389	"	3070

Augenscheinlich findet also bei den alkalischen Erden eine ähnliche Relation zwischen der Ausflufsgeschwindigkeit und den Aequivalentgewichten statt, wie bei den Alkalien. Erstere wird um so gröfser, je gröfser das Aequivalentgewicht wird. Wenn nun eine Vergleichung der in dieser letzten Tabelle enthaltenen Zahlen auch nicht die übereinstimmenden Zahlen ergibt, wie sie für die Alkalien nachgewiesen wurden, so liegt doch immerhin die Wahrscheinlichkeit nahe, dafs auch für die Lösungen der alkalischen Erden bei einem bestimmten Concentrationsgrad das Gesetz bestätigt wird, dafs die Ausflufsgeschwindigkeiten sich umgekehrt verhalten wie die Aequivalentgewichte.

In derselben Weise wird es zu untersuchen seyn, ob das genannte Gesetz auch Anwendung finden könne für die Alkalien einerseits und die alkalischen Erden andererseits, und unter welchen Bedingungen (Concentration usw.). Nach den für das Rohr I gefundenen Zahlen ist jedenfalls die Möglichkeit vorhanden, und es wird späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben müssen, dies nachzuweisen.

Aus den angeführten Zahlen leuchtet zur Genüge hervor, dafs die Anfangs erwähnte Cohäsion der Salzlösungen nur in geringem Grade von der Concentration, sondern hauptsächlich von dem chemischen Character des gelösten Salzes abhängig ist. Dafs der Einflufs der Concentration nur ein geringer ist, hat schon Schlie in seiner Dissertation ¹⁾ nachgewiesen, indem er fand, dafs eine Chlorkaliumlösung schneller, eine solche vom Chlornatrium langsamer als Wasser fliefst. Auffallend ist ferner, dafs, während die Chlorkaliumlösung mit steigender Concentration schneller fliefst, sich bei der Chlornatriumlösung die umgekehrte Erscheinung zeigt.

Die von mir angestellten Versuche sind lange nicht zahlreich genug, um daraus schon jetzt allgemein gültige Schlufsfolgerungen ziehen zu können; dazu bedarf es noch

1) Untersuchungen über die Bewegung von Flüssigkeiten in Capillarröhren. Rostock 1869.

sehr vieler Versuchsreihen, besonders auch mit den Lösungen eigentlicher Salze, und vor allen Dingen würden auch die Hydroxyde mit in das Bereich der Untersuchungen zu ziehen seyn.

Versuchen wir vorläufig eine wahrscheinliche Erklärung der angeführten Erscheinungen zu geben, so werden wir zu der Annahme geführt, daß in Verbindungen aus höherem Aequivalentgewicht die Moleküle größer sind als in solchen mit niedrigem Aequivalentgewicht. Sind nun gleiche Gewichtsmengen zweier Salze von verschiedenem Aequivalentgewicht in einer Flüssigkeit gelöst, so werden in der Lösung des schwereren Salzes zwar größere aber weniger Moleküle vorhanden seyn, als in der Lösung des Salzes von geringerem Aequivalentgewicht. Es wird also in der Lösung des ersteren Salzes die mit dem Lösungsmittel in Berührung kommende Oberfläche der Moleküle eine kleinere seyn müssen als in der letzteren Flüssigkeit, mithin wird in der ersteren Flüssigkeit die innere Reibung eine geringere seyn, sie muß also, unter im Uebrigen gleichen Bedingungen, eine größere Beweglichkeit haben.

Diese, vielleicht etwas gewagte, Hypothese kann erst dann ihre Bestätigung finden, wenn die Mehrzahl der löslichen Verbindungen nach dieser Richtung hin vollständig untersucht ist, und erst dann wird sich aus dem specifischen Gewichte der Lösung sowie aus dem des gelösten Stoffes, verglichen mit dem absoluten Concentrationsgrade, ein bestimmter Zahlenausdruck für diese Verhältnisse finden lassen.

V. *Ueber die Dissociation der Ammoniumsalze
in wässeriger Lösung;
von Dr. H. C. Dibbits,*

Lehrer an der höheren Bürgerschule in Amsterdam.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß die Lösungen vieler Ammoniumsalze, auch wenn sie ursprünglich neutral oder sogar alkalisch reagirten, beim Eindampfen allmähig saure Reaction bekommen. Im Jahre 1863 hat schon Fittig¹⁾ gezeigt, daß die wässerige Lösung von reinem *Chlorammonium*, beim kochend Eindampfen in einer mit einem Liebig'schen Kühler versehenen Retorte, eine sehr merkbare Menge freies Ammoniak entweichen läßt, während eine äquivalente Menge freier Salzsäure in der Retorte zurückbleibt. Fittig schließt daraus, „daß der Salmiak schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt wird.“ Weiter aber scheint diese Sache die besondere Aufmerksamkeit der Chemiker nicht zu sich gezogen zu haben.

Im Folgenden theile ich die Resultate meiner Versuche über diese Zersetzung der Ammoniumsalze mit. Ich wurde dazu gebracht durch die Beobachtung, daß bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks als Chlorammonium jedesmal, wenn man das auf dem Wasserbade eingedampfte Salz zur Vertreibung der letzten Spuren freier Salzsäure mit Wasser befeuchtet und wieder bei 100° trocknet, das Gewicht des Salzes etwas abnimmt, so daß es unmöglich ist, auf diese Weise ganz constante Resultate zu erhalten. Auch die mir vom Hrn. Director der hiesigen Salmiakfabrik mitgetheilte Thatsache, daß der durch Krystallisation aus alkalischer Lösung erhaltene Salmiak nach dem Trocknen immer wieder sauer reagirt, lenkte meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand. Ich hatte diese Versuche schon angefangen, ehe ich die Arbeit Fittig's kannte. Ich habe sie indeß auch auf andere Ammoniumsalze als

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 128, S. 189.

den Salmiak ausgedehnt, und ich habe, wie ich unten zeigen werde, die Gröfse der Zersetzung bei verschiedenen Ammoniumsalzen zu bestimmen versucht.

A. Qualitative Nachweisung der Dissociation der Ammoniumsalze in Lösung bei 100°.

§. 1. Bereitung der Salze und des Wassers.

Zur Bereitung reiner Ammoniumsalze folgte ich einer der von J. S. Stas ¹⁾ angegebenen Methoden. Käufliches schwefelsaures Ammonium wurde mit drei Vierteln seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure bis zu der Temperatur erhitzt, bei der das Sulfat sich unter Aufbrausen zu zersetzen beginnt. Alsdann fügte ich in kleinen Mengen Salpetersäure zu dem Gemisch, wodurch die schwarzbraune Flüssigkeit in wenigen Minuten ganz farblos wurde bis auf einen geringen Stich ins Gelbe durch die Anwesenheit einer kleinen Menge Eisens. Ich setzte sodann noch eine kleine Menge Salpetersäure zu, erhitzte noch einige Zeit und liefs erkalten. Die zusammengesetzten Ammoniake und sonstige organische Materien wurden auf diese Weise gänzlich zerstört. Das saure schwefelsaure Salz löste ich in Wasser, neutralisirte es fast mit Kalkmilch, und gofs dann die vom abgeschiedenen schwefelsauren Calcium decantirte Lösung in eine mit einem Ueberschufs von Kalkmilch versehene Retorte. Das beim Erwärmen entweichende Ammoniakgas wurde in reinem Wasser gelöst.

Zur Bereitung von *Chlorammonium* wurde ein Theil dieser Lösung mit reiner Salzsäure fast neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden noch einmal aus reinem Wasser umkrystallisirt, zwischen Fließpapier und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet, und in einer gut schließenden Flasche aufbewahrt. Einige Male wurde das Salz auch sublimirt; krystallisirtes und sublimirtes Salz gaben immer dieselben Re-

1) J. S. Stas, Gesetze der chemischen Proportionen, übersetzt von Aronstein, S. 51.

sultate. Immer wurde das Salz unmittelbar vor dem Versuche (unmittelbar vor dem Abwägen) in einer Platinschale erhitzt, bis es anfang Dämpfe auszustofsen. Ich hatte also möglichst grofse Sicherheit, dafs das Salz völlig neutral war.

Salpetersaures Ammonium wurde erhalten durch nicht vollständige Neutralisation der oben erwähnten Ammoniaklösung mit reiner Salpetersäure und zweimalige Krystallisation aus reinem Wasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde, um es möglichst neutral zu haben, unmittelbar vor jedem Versuche bei 120—130° getrocknet.

Schwefelsaures Ammonium ist durch Krystallisation schwerlich ganz neutral zu erhalten. Sogar das aus stark alkalischer Lösung krystallisirte Salz verliert beim Trocknen, d. h. beim Verdampfen der kleinen Menge an den Krystallen anhaftenden Flüssigkeit, soviel Ammoniak, dafs die Lösung des lufttrockenen Salzes wieder sauer reagirt. Schon Berzelius¹⁾, sowie auch G. J. Mulder²⁾ haben auf das Entweichen von Ammoniak aus der Lösung dieses Salzes aufmerksam gemacht. Zur Erhaltung eines möglichst neutralen Salzes neutralisirte ich die wässrige Lösung des Ammoniakgases nicht ganz mit reiner destillirter Schwefelsäure, dampfte ein, machte die sauer gewordene Flüssigkeit mit reiner Ammoniaklösung wieder sehr schwach alkalisch, und precipitirte mit einer grofsen Menge starken Alkohol. Das praecipitirte Salz wurde mit starkem Alkohol ausgewaschen, ausgepresst und schnell über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser gelöst zeigte es eine ganz schwach saure Reaction.

Oxalsaures Ammonium wurde erhalten durch unvollständige Neutralisation mit reiner Oxalsäure. Dieses Salz verliert beim Eindampfen seiner Lösung, auch wenn sie sauer reagirt, noch viel mehr Ammoniak als das vorige. Die beim Abkühlen geformten Krystalle sind indefs viel

1) Berzelius, Lehrbuch. 1845. III. S. 297.

2) G. J. Mulder, *Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water*. 1864. S. 58.

leichter auszupressen und zu trocknen. Beim Krystallisiren aus schwach alkalischer Lösung erhielt ich lange, nadel-förmige Krystalle, die, nach dem Auspressen und Trocknen über Schwefelsäure, eine ganz schwach saure Reaction zeigten. Um mich von der Reinheit und zugleich von der Neutralität dieser Krystalle zu überzeugen, machte ich zwei Bestimmungen der Oxalsäure mit *Chamäleon minerale*, und fand:

I. 11,263 Proc. Sauerstoff = 63,36 Proc. Oxalsäure

II. 11,262 " " = 63,35 " "

Die Formel $(\text{NH}^4)^2 \text{C}^2 \text{O}^4 + \text{H}^2 \text{O}$ erheischt:

11,268 Proc. Sauerstoff = 63,38 Proc. Oxalsäure

Die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend.

Endlich habe ich noch *essigsaures Ammonium* untersucht, das, um es möglichst neutral zu erhalten, auf folgende Weise bereitet wurde. Ich bereitete mir durch Auflösen von reinem, praecipitirten, kohlelsauren Baryum in reiner Essigsäure eine Lösung von essigsaurem Baryum, welche, nachdem sie viele Monate bei niedriger Temperatur über Schwefelsäure gestanden hatte, ziemlich grofse, harte Krystalle abgesetzt hatte. Diese Krystalle gaben mir, nach dem Trocknen, beim Glühen mit Schwefelsäure in einem Platintiegel, 75,3 Proc. schwefelsaures Baryum und enthielten also 3 Moleküle Krystallwasser (die Formel $\text{Ba} (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2)^2 + 3 \text{H}^2 \text{O}$ erfordert 75,4 Proc. schwefelsaures Baryum). Ich wog nun aequivalente Mengen dieser Krystalle und des oben genannten schwefelsauren Ammoniums ab, löste die Salze jedes für sich in kaltem Wasser und vereinigte die Lösungen in dem Gefäfse selbst, worin ich die Zersetzung bestimmen wollte. Vorläufige Versuche zeigten mir, dafs sich die Lösung des essigsauren Ammoniums nicht filtriren läfst ohne Verlust von Ammoniak; die filtrirte Lösung aber wird weder durch Schwefelsäure noch durch Baryt getrübt, und es wurde also angenommen, dafs das abgeschiedene schwefelsaure Baryum keinen Einflufs hat auf die Zersetzung des essigsauren Ammoniums.

Die Reinheit der fünf Ammoniumsalze wurde noch dadurch geprüft, daß ich von jedem 2 — 3 Gramm in einer Platinschale erhitzte. Keines hinterließ beim Glühen den geringsten festen Rückstand.

Die frisch bereiteten Lösungen des auf oben genannte Weise behandelten Chlorammoniums und salpetersauren Ammoniums reagirten auf Lackmuspapier ganz neutral; die Lösungen des schwefelsauren, oxalsauren und essigsauren Ammoniums reagirten auf Lackmus ganz schwach sauer. Das nachher zu erwähnende Entweichen von Ammoniak war um so entscheidender für die Zersetzung. Setzt man aber das in die Lösung eingetauchte blaue Lackmuspapierchen der Luft aus, so wird es bei allen fünf Salzen in kurzer Zeit roth, resp. viel stärker roth als es in der Lösung war, — eine Erscheinung, auf welche wir später zurückkommen.

Das Wasser, das zu allen folgenden Versuchen angewandt wurde, war mit großer Sorgfalt von mir selbst destillirt worden in einer gläsernen Retorte mit gläsernem Liebig'schen Kühler. Ich destillirte das nahezu ammoniakfreie Wasser der hiesigen Dünenwasserleitung mit *Chamäleon minerale*, mit der Vorsicht, daß immer der erste Theil des Destillates entfernt und nur höchstens drei Viertel der angewandten Wassermenge abdestillirt wurde. Der mittlere zu den Versuchen angewandte Theil des Destillats gab mit Nessler's Reagens nicht die geringste Reaction auf Ammoniak, und bei wiederholter Destillation reagirte das Destillat nicht im mindesten auf Lackmus. Jede Portion destillirten Wassers wurde für sich geprüft.

§. 2. Destillationsversuche.

Beim Kochen der Lösungen der fünf genannten Ammoniumsalze entweicht Ammoniak, wie sich durch die alkalische Reaction des Destillates leicht nachweisen läßt. Diese alkalische Reaction ist bei Chlorammonium und salpetersaurem Ammonium, wenn nur die Lösungen nicht allzu verdünnt sind, sehr deutlich; viel stärker aber ist

sie bei dem schwefelsauren und insbesondere bei dem oxalsauren und essigsaurigen Salze.

Um die Menge des entweichenden Ammoniaks zu bestimmen, brachte ich eine genau abgewogene Quantität Salz in eine gläserne Retorte, fügte eine abgewogene oder abgemessene Quantität Wasser zu und erhitzte zum Kochen. Um Ueberspritzen zu vermeiden, war der Hals der Retorte immer aufwärts gerichtet. Der entweichende Dampf wurde durch einen Liebig'schen Kühler abgekühlt, und das Destillat in Portionen aufgefangen. In jeder Portion, gewöhnlich 50 oder 100 CC., wurde dann die Menge des Ammoniaks durch Titiren mit Salzsäure oder Schwefelsäure bestimmt, wobei ich mich violetter Lackmustinctur als Indicator bediente. Ich nahm dabei immer die Vorsorge, die Lackmuslösung in einer bestimmten Anzahl Tropfen zufließen zu lassen, und die Farbe zu vergleichen mit der gleichen Menge reinen Wassers, wozu ich die gleiche Anzahl Tropfen Lackmusflüssigkeit gefügt hatte; der Punkt, wo die Farbe der zu untersuchenden Lösung denselben violetten Ton als die Vergleichsflüssigkeit bekommen hatte, wurde als der Punkt der Neutralität betrachtet. Bei einigen späteren Versuchen habe ich mich auch der Tinctur des St. Marthaholzes als Indicator bedient (siehe unten, §. 6). — Um die Stärke der Titirssäure zu bestimmen ging ich aus von reinem Silber, mit welchem die Salzsäure titirt wurde; mittelst dieser bestimmte ich dann die Stärke einer kohlenensäure-freien Ammoniaklösung, mit dieser die Stärke der verdünnten Schwefelsäure, und endlich mit dieser die Stärke einer verdünnten Kalilösung. Als ich dann mit der Kalilösung wieder die Salzsäure titirte, stimmten die Resultate bis auf $\frac{1}{500}$ des ganzen Werthes. Die Stärke der Titirflüssigkeit war ungefähr die sogenannte zehntel-normale; 1 CC. jeder Flüssigkeit war also aequivalent an ungefähr 1,7 Milligramm NH^3 , oder 1 Tropfen $= \frac{1}{20}$ CC. $= 0,085$ Milligramm NH^3 ; die genaue Stärke wurde natürlich jedesmal in Rechnung gebracht. — Es zeigte sich bald, daß wenn die Menge des

überdestillirenden Ammoniaks groß war, (beim schwefelsauren, oxalsauren und essigsauren Salze), das Ammoniak im Liebig'schen Kühler nicht ganz condensirt wurde; ich verband dann das untere Ende des Kühlers mit einem Glasröhrchen, das in eine gemessene Menge titrirter Schwefelsäure eintauchte, wodurch jeder Verlust an Ammoniak vorgebeugt war, und titrirte die rückständige Säure mit Ammoniak oder Kalilösung.

Am Ende der Destillation habe ich immer die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit titirt, und fand darin immer eine Menge freier Säure äquivalent an der Menge des verdampften freien Ammoniaks.

Es folgen nun die Versuche, die ich mit verschiedenen Quantitäten Salz und verschiedenen Quantitäten Wasser angestellt habe. Ich theile sie etwas ausführlich mit, weil ich später noch eine Anwendung davon zu erwähnen hoffe.

I. Chlorammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	5	10	20.
	Milligramme NH^3 gefunden in:			
den 1. 50 CC. des Destillates	0,6	1,1	1,5	2,1
" 2. 50 " " "	0,3	0,6	0,7	0,9
" 3. 50 " " "	0,2	0,4	0,5	0,4
Total in 150 CC. des Dest.	1,1	2,1	2,7	3,4
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,35	0,13	0,085	0,054.

b. Aufgelöst in 400 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	10	20.
	Milligramme NH^3 gefunden in:		
den 1. 100 CC. des Destillates	0,89 ¹⁾	2,1	3,0
" 2. 100 " " "	0,57	1,3	1,6
" 3. 100 " " "	0,33	0,8	1,0
Total in 300 CC. des Destillates	1,79	4,2	5,6
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,56	0,13	0,088.

1) Fittig fand (Ann. Chem. Pharm. 128. S. 192): 0,81 — 0,61 — 0,34,
Total 1,79 Milligramme NH^3 , genau so wie ich.

c. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	10	20.
Milligramme NH^3 gefunden in:			
den 1. 100 CC. des Destillates	1,0	2,0	2,6
" 2. 100 " " "	0,5	1,3	1,8
" 3. 100 " " "	0,4	1,1	1,3
" 4. 100 " " "	0,3	0,8	1,1
" 5. 100 " " "	0,3	0,7	0,9
" 6. 100 " " "	0,3	0,5	0,8
" 7. 100 " " "	0,2	0,3	0,5
noch 50 " " "	0,1	0,0	0,0
Total in 750 CC. des Destillates	3,1	6,7	9,0
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,98	0,21	0,14.

II. Salpetersaures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	5	10	20.
Milligramme NH^3 gefunden in:				
den 1. 50 CC. des Dest.	0,4	0,8	1,2	1,7
" 2. 50 " " "	0,2	0,4	0,6	0,8
" 3. 50 " " "	0,1	0,3	0,4	0,7
Total in 150 CC. des Dest.	0,7	1,5	2,2	3,2
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,33	0,14	0,10	0,075.

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	10	40.
Milligramme NH^3 gefunden in:		
den 1. 100 CC. des Destillates	1,6	3,1
" 2. 100 " " "	1,0	1,7
" 3. 100 " " "	0,8	1,4
" 4. 100 " " "	0,7	1,2
" 5. 100 " " "	0,6	1,0
" 6. 100 " " "	0,6	0,9
" 7. 100 " " "	0,5	0,6
noch 50 " " "	0,2	0,1
Total in 750 CC. des Destillates	6,0	10,0
Aequiv. Menge Salz in Proc.	0,28	0,12.

III. Schwefelsaures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	5	10	20.
	Milligramme NH^3 gefunden in:			
den 1. 50 CC. des Dest.	1,5	4,9	7,6	12,3
" 2. 50 " " "	1,1	3,6	5,2	7,8
" 3. 50 " " "	1,1	2,9	4,7	8,3
noch 25 " " "	0,7	1,6	3,1	4,9
Total in 175 CC. des Dest.	4,4	13,0	20,6	33,3
Aequiv. Menge Salz in Proc.	1,71	1,01	0,80	0,65.

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	1	20.
	Milligrm. NH^3 gefunden in:	
den 1. 50 CC. des Destillates	1,4	6,3
" 2. 50 " " "		5,2
" 3. 50 " " "	1,0	4,4
" 4. 50 " " "		3,7
" 5. 50 " " "		3,4
" 6. 50 " " "	0,9	3,1
" 7. 50 " " "		2,9
" 8. 50 " " "	0,8	2,8
" 9. 50 " " "		2,8
" 10. 50 " " "	0,7	2,6
" 11. 50 " " "		2,7
" 12. 50 " " "	0,7	2,7
" 13. 50 " " "		2,8
" 14. 50 " " "	0,8	2,9
" 15. 50 " " "	0,7	4,0
Total in 750 CC. des Destillates	7,0	52,3
Aequiv. Menge Salz in Proc.	2,7	1,02.

IV. Oxalsaures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme kryst. Salz:	0,05	0,1	0,5	1	5.
	Milligramme NH^3 gefunden in:				
den 1. 50. des Dest.	0,7	1,3	5,0	9,1	33,5
" 2. 50. " " "	0,6	0,9	3,6	6,4	24,5
" 3. 50. " " "	0,5	0,9	3,4	6,1	22,7
Total in 150 CC. d. Dest.	1,8	3,1	12,0	21,6	80,7
Aeq. Menge Salz i. Proc.	15,0	12,9	10,0	9,0	6,7.

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme krystall. Salz:	0,1	1.
Milligramme NH^3 gefunden in:		
den 1. 100 CC. des Destillates	0,8	6,8
" 2. 100 " " "	0,75	5,2
" 3. 100 " " "	0,75	4,3
" 4. 100 " " "	0,7	3,9
" 5. 100 " " "	0,7	3,7
" 6. 100 " " "	0,65	3,7
" 7. 100 " " "	0,8	4,4
noch 50 " " "	0,6	2,8
Total in 750 CC. des Destillates	5,75	34,8
Aequiv. Menge Salz in Proc.	24,0	14,5.

V. Essigsäures Ammonium.

a. Aufgelöst in 200 CC. Wasser.

Gramme Salz:	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Milligramme NH^3 gefunden in:					
den 1. 50 CC. des Dest.	0,5	1,0	1,9	3,9	7,5
" 2. 50 " " "	0,3	0,5	1,0	1,9	3,5
" 3. 50 " " "	0,1	0,2	0,4	0,7	1,4
Total in 150 CC. des Dest.	0,9	1,7	3,3	6,5	12,4
Aeq. Menge Salz in Proc.	16,3	15,4	15,0	14,7	14,0.

b. Aufgelöst in 800 CC. Wasser.

Gramme Salz:	0,1	0,4
Milligramme NH^3 gefunden in:		
den 1. 50 CC. des Dest.	0,6	2,4
" 2. 50 " " "	0,5	2,0
" 3. 50 " " "	0,5	1,7
" 4. 50 " " "	0,4	1,5
" 3. 100 " " "	0,7	2,2
" 4. 100 " " "	0,55	1,5
" 5. 100 " " "	0,35	1,0
" 6. 100 " " "	0,2	0,3
" 13. 50 " " "	0,1	-0,1
" 14. 50 " " "	0,0	-0,7
" 15. 50 " " "	-0,3	-1,8
Total in 750 CC. des Dest.	3,6	10,0
Aeq. Menge Salz in Proc.	16,3	11,3.

1) Ueber die Bedeutung des Zeichens —, siehe unten, Seite 272.

§. 3. Bemerkungen. Einfluß der Säure. Saure Salze. Schlüsse.

Dafs das Entweichen des Ammoniaks die Folge ist einer eigenen Zersetzung des Salzes durch die Wärme, und nicht der Einwirkung irgend einer fremden Substanz, z. B. des Alkalis des Glases, ergiebt sich daraus, dafs ich immer eine Quantität freie Säure, aequivalent an der totalen Menge gefundenen freien Ammoniaks in der Retorte zurückfand. Ausserdem habe ich mit jedem Salze einen Versuch in einer kleinen, gut gereinigten Platin-Retorte angestellt, welche mit einem kurzen Kühlrohr, ebenfalls aus Platin, verbunden war, und dabei immer die gleichen Resultate bekommen wie beim Destilliren in Glas. Wenn Ammoniak beim Kochen entweicht, und diese Thatsache keiner fremden Substanz zugeschrieben werden kann, so muß also das Salz für sich in der kochenden Lösung theilweise zersetzt seyn, denn ehe ein Theil des Salzes zersetzt ist, kann kein Ammoniak entweichen. In §. 6 werden wir sehen, dafs die Menge des zersetzten Salzes nicht von der Menge des Wassers abhängt, sondern in Procenten ausgedrückt eine für jedes Salz constante Gröfse ist. Wir schließen also, dafs die untersuchten Ammoniumsalze im gelösten Zustande bei 100° an und für sich theilweise zersetzt sind.

Ist das Salz in der Lösung theilweise in Ammoniak und Säure zerlegt, so ist das Entweichen des Ammoniaks nur die Folge dieser Zerlegung und seiner eigenen Flüchtigkeit. Wenn aber auch die Säure bei 100° flüchtig ist, so muß auch diese zum Theil mit überdestilliren. Schwefelsäure und Oxalsäure sind bei 100° nicht flüchtig, und es finden sich also diese nicht im Destillate, wie ich mich durch die bezüglichen Reactionen überzeugte. Aber von der Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure läfst es sich erwarten, dafs sie sich auch im Destillate vorfinden, und dieß ist bei allen Dreien der Fall. Bei den diese Säuren enthaltenden Salzen ist also die durch Titriren im Destillate gefundene Menge des Ammoniaks nur die des

freien Ammoniaks. Beim *Chlorammonium* konnte ich bei den verdünnteren Lösungen (wie auch Fittig angiebt) im ersten Theile des Destillates keine Salzsäure nachweisen, bei concentrirteren Lösungen aber sehr deutlich. Schon im ersten Theile des Destillates einer concentrirteren Lösung dieses Salzes erhielt ich mit salpetersaurem Silber und einem Tropfen Salpetersäure eine geringe Opalisation, und ich sah sie auch, als ich die Retorte, deren Hals mit der größten Sorgfalt gereinigt war, auf dem Wasserbade erwärmte, wobei also das Ueberspritzen kleiner Salztheilchen völlig unmöglich war. Das Glas, worin ich das Destillat auffing, war dabei vor Staub geschützt. Als ich den Controlever such mit reinem Wasser machte, fand ich mit salpetersaurem Silber nicht die geringste Opalisation. Die Menge der verdampfenden Salzsäure ist aber gegen die des Ammoniaks im Anfange der Destillation verschwindend klein; nur wenn schon viel Ammoniak überdestillirt ist und die Säure sich also in der Retorte angehäuft hat, fängt diese an in stärkerem Maasse zu ergehen, und zuletzt kann sogar das Destillat, wenn mehr Säure als Ammoniak verdampft, eine saure Reaction bekommen. Als ich einmal eine Lösung von 100 Grm. Chlorammonium in 500 CC. Wasser destillirte, jedesmal 50 CC. auffing und auf ihre Reaction, so wie auf ihren Chlorgehalt prüfte, fand ich, daß die fünfte Portion von 50 CC. des Destillates noch schwach alkalisch reagirte; die sechste war neutral, und die siebente reagirte schon schwach sauer; mit salpetersaurem Silber und einem Tropfen Salpetersäure gaben schon die ersten 50 CC. nach einiger Zeit eine schwache Opalisation, welche bei den folgenden Portionen des Destillates immer stärker war, und bei der sechsten, siebenten und besonders bei der achten entstand ein bedeutender Niederschlag von Chlorsilber.

Beim *salpetersauren Ammonium* konnte ich in den ersten Theilen des Destillates keine Salpetersäure nachweisen. Die Salpetersäure ist weniger flüchtig als die Salzsäure und ihre Reactionen sind weit weniger empfindlich. In

den letzten Theilen des Destillates ist sie aber merkbar, wenn die Lösung des Salzes ziemlich concentrirt ist, und zuletzt bekommt dann das Destillat auch eine saure Reaction. Wahrscheinlich findet sich also die Salpetersäure, sey es auch in verschwindend kleiner Menge, auch in den ersten Theilen des Destillates.

Sehr deutlich ist beim *essigsäuren Ammonium* das Ueberdestilliren der Säure. Schon in dem ersten Theile des Destillates bekam ich, nach dem Eindampfen mit reinem kohlsauren Natrium, mit Alkohol und Schwefelsäure eine deutliche Reaction auf Essigsäure, und bei den späteren Theilen des Destillates war diese noch viel stärker. Wahrscheinlich ist das essigsäure Ammonium für sich bei 100° schon flüchtig; aber auch wenn dieß nicht der Fall ist, so muß doch mit dem Wasser und dem freien Ammoniak ein Theil der freien Essigsäure überdestilliren und um so mehr, je mehr freies Ammoniak schon übergegangen ist. Es erklärt dieß die Erscheinung, daß das Destillat immer an Alkalität abnimmt, einen Augenblick neutral ist, um sodann sauer und immer saurer zu werden, wie deutlich hervorgeht aus den zwei letzten Versuchen mit diesem Salze. Das negative Zeichen bedeutet dabei, daß das Destillat eine *saure* Reaction hatte und eine Quantität *freie* Essigsäure enthielt, aequivalent an der angegebenen Quantität Ammoniak. Bei diesem Salze insbesondere ist also das Entweichen von Ammoniak noch stärker als aus den Versuchen direct hervorgeht.

Wie man sieht, ist die Menge des entweichenden Ammoniaks bei demselben Salze um so größer, je concentrirter die Lösung ist, ohne jedoch der Concentration der Lösung oder der Menge des Salzes proportional zu seyn. Nur bei einigen Versuchen mit oxalsaurem und essigsäurem Ammonium findet eine ungefähre Proportionalität statt, nämlich dort wo die Menge des verdampften Ammoniaks sehr klein ist. Es ist aber deutlich, daß, je mehr Ammoniak verdampft ist, die Flüssigkeit in der Retorte um so mehr freie Säure zurückhält, welche dem wei-

teren Verdampfen des Ammoniaks entgegenwirkt. Diefes ist die Ursache, daß auch bei den Salzen mit nicht flüchtigen Säuren die Menge des Ammoniaks im Destillate fortwährend abnimmt; nur bei den allerletzten Theilen des Destillates nimmt bei diesen Salzen (dem schwefelsauren und dem oxalsauren) die Menge des Ammoniaks wieder zu, weil dann die sehr stark zunehmende Concentration der Lösung die Ueberhand bekommt. Die störende Wirkung der zurückbleibenden Säure macht sich schon in den ersten 50 CC. gültig; sie ist um so kleiner, je kleiner die Menge des verdampften Ammoniaks ist, und wir werden später sehen, daß wenn man den ersten Theil des Destillates klein genug nimmt, die Proportionalität zwischen der Concentration der Lösung und der Quantität des Ammoniaks im Destillate bei *allen* untersuchten Salzen wenigstens sehr annähernd stattfindet.

Endlich habe ich auch *saures schwefelsaures Ammonium* und *saures oxalsaures Ammonium* auf ihre Zersetzung in kochender Lösung geprüft. Ich löste 10 Grm. neutrales schwefelsaures Ammonium in Wasser, fügte die nöthige Menge titrirter Schwefelsäure hinzu um das saure Salz darzustellen, und ließ dann noch so viel Wasser zufließen, daß die ganze Menge desselben 200 CC. betrug. Ich destillirte dreimal 50 CC. Die drei Portionen des Destillates reagirten vollkommen neutral auf Lackmus; durch Titrirung mit Salzsäure war nicht die geringste Menge Ammoniak aufzufinden, indem schon der erste Tropfen der Säure die violette Farbe des Lackmus in eine röthliche veränderte. Mit dem Nef'sler'schen Reagens fand ich zwar in den drei Portionen des Destillates *äußerst* geringe Spuren von Ammoniak, aber diese waren so gering, daß sie wahrscheinlich äußeren Einflüssen zuzuschreiben sind. Das saure schwefelsaure Ammonium läßt also beim Kochen seiner Lösung keine bestimmbare Menge Ammoniak entweichen.

Das Gleiche gilt vom *sauren oxalsauren Ammonium*. Ich löste 5 Grm. krystallisirtes neutrales Salz mit der be-

rechneten Menge (4,437 Grm.) reiner krystallisirter Oxalsäure in 200 CC. Wasser, und destillirte wieder dreimal 50 CC. Die drei Theile des Destillates enthielten keine durch Lackmus nachweisbare Menge Ammoniak, da der erste Tropfen Säure die unveränderte violette Farbe des Lackmus schon röthlich machte. Mit dem Nessler'schen Reagens fand ich *äußerst* geringe Spuren von Ammoniak, vielleicht in Folge zufälliger Einflüsse. Jedenfalls ist die Menge des verdampfenden Ammoniaks nicht zu bestimmen.

Es ergeben sich aus dem Vorhergehenden folgende Schlüsse.

1. Die untersuchten neutralen Ammoniumsalze verlieren beim Kochen ihrer Lösung Ammoniak in sehr merkbarer Menge, am wenigsten Chlorammonium und das salpetersaure Salz, am meisten das oxalsäure und essigsäure Salz; das schwefelsaure Salz steht, in Bezug auf den Ammoniakverlust, in der Mitte. Der Ammoniakverlust nimmt zu mit der Concentration der Lösung, so wie mit der Menge des verdampften Wassers. Der Verlust betrug bei unseren Versuchen bei Chlorammonium bis 1 Procent, bei schwefelsaurem Ammonium bis 2,7 Proc., bei oxalsaurem Ammonium sogar bis 24 Proc., und kann unter Umständen natürlich noch größer seyn.

2. Der Ammoniakverlust ist die Folge einer theilweisen Zersetzung in der kochenden Lösung in Ammoniak und Säure (oder saures Salz).

3. Mit dem Ammoniak entweicht auch Säure wenn diese flüchtig ist (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure). Bei diesen Salzen, insbesondere bei dem essigsäuren, ist dadurch der Ammoniakverlust noch größer als die obigen Tabellen angeben, welche nur den Gehalt an *freiem* Ammoniak zeigen. Das Destillat kann dann sogar eine saure Reaction bekommen.

4. Die *sauren* Salze (schwefelsaures und oxalsaures Salz) verlieren beim Kochen ihrer Lösung keine bestimmbare Menge Ammoniak. Daraus folgt mit Wahrschein-

lichkeit, daß das neutrale schwefelsaure und das neutrale oxalsäure Ammonium sich in der kochenden Lösung spalten in freies Ammoniak und ein saures Salz.

B. Dissociation der Ammoniumsalze in Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur.

§. 4. Nicht nur bei der Siedetemperatur des Wassers, sondern auch bei der gewöhnlichen Temperatur sind die oben untersuchten neutralen Ammoniumsalze theilweise zersetzt. *Denn leitet man durch die Lösung eines dieser Salze, ohne sie zu erwärmen, einen Strom eines indifferenten Gases, so führt dieser eine kleinere oder größere Menge freies Ammoniak mit sich fort.*

Diese Weise, die Dissociation eines gelösten Körpers zu prüfen, ist, so viel ich weiß, zuerst von Gernez ¹⁾ in Anwendung gebracht. Er führte einen Strom von Stickstoff, Wasserstoff oder Luft durch die Lösungen der sauren kohlensauren Salze des Kaliums, Calciums und Baryums, so wie durch salpetersaures Magnesium bei 150°, und fand, daß der Gasstrom den freigewordenen flüchtigen Bestandtheil (Kohlensäure, resp. Salpetersäure) mit sich fortführte.

Ich stellte die Versuche in folgender Weise an. Die bei möglichst niedriger Temperatur bereitete, meistens nahezu gesättigte Lösung des neutralen Ammoniumsalzes (dessen Reaction bei diesen Versuchen immer *schwach sauer* war) brachte ich in ein kleines gläsernes Kölbchen, das mit einem doppelt-durchbohrten Propfen geschlossen wurde. Die eine Durchbohrung trug ein Glasröhrchen, das bis zum Boden des Kölbchens reichte, die zweite ein kürzeres, rechtwinklig umgebogenes Glasröhrchen, in welches ein schmaler, befeuchteter Streifen rothen Lackmuspapiers gesteckt wurde. Das längere Röhrchen stand mit dem Gasbehälter in Verbindung. Das Kölbchen stand bis zum Hals in kaltem oder in mehr oder weniger erwärm-

1) *Compt. rend.* 1867. T. 64, p. 606.

tem Wasser, so daß ich bei verschiedenen Temperaturen arbeiten konnte; durch Hinzufügen von kaltem oder heißem Wasser wurde die Temperatur einige Zeit möglichst constant gehalten. Ich fing immer bei der niedrigsten Temperatur an, ließ diese allmählig steigen und beobachtete bei Temperaturintervallen von 10° die Zeit, welche nöthig war, um das Lackmuspapierchen schwach aber deutlich blau zu färben. Die Lösung wurde immer unmittelbar vor dem Versuche bereitet und hatte dann anfangs, in Folge der Erkältung beim Auflösen des Salzes, eine niedrigere Temperatur als die, bei welcher der Versuch begann. Als durchströmendes Gas benutzte ich reinen Wasserstoff oder Luft. Der Wasserstoff war aus Schwefelsäure und Zink bereitet und durch eine concentrirte Kalilösung, durch eine Lösung von salpetersaurem Silber und durch concentrirte Schwefelsäure gereinigt; das Gas war völlig geruchlos. Die Luft wurde mittelst Kalilösung und Schwefelsäure von Kohlensäure und Ammoniak befreit. Beide Gase gaben dasselbe Resultat.

Auf diese Weise fand ich immer, daß das rothe Lackmuspapierchen, nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Temperatur, *blau* gefärbt wurde. Auch als ich den Versuch bei 0° anstellte, indem ich eine frisch bereitete Lösung in das Kölbchen brachte, dieses bis zum oberen Theile des Halses mit schmelzendem Eis umgab und einen langsamen Strom gereinigten Wasserstoffgases durchstreichen ließ, bläute sich das Lackmuspapierchen nach einiger Zeit. Ich beobachtete dies bei den fünf neutralen Ammoniumsalzen. Auch schon bei 0° verlieren also ihre Lösungen Ammoniak, und schon bei 0° sind also die Salze in der Lösung theilweise zersetzt.

Die folgende Tabelle giebt die Zeitdauer an, welche bei den verschiedenen Salzen und bei verschiedenen Temperaturen nöthig war, um dem Lackmuspapierchen einen Anfang schwacher aber deutlicher blauer Färbung zu ertheilen. Um eine Vergleichung möglich zu machen, wurde immer empfindliches Lackmuspapier von derselben Berei-

tung angewendet und der Gasstrom, der immer langsam war, bei allen Versuchen möglichst constant gehalten.

Zeitdauer bis zum Anfang der Verfärbung des Lackmuspapiers.

Temperatur	Chlorammonium	Salpetersaures Ammonium	Schwefelsaures Ammonium	Oxalsaares Ammonium	Essigsaares Ammonium
0°	20 Min.	15 Min.	15 Min.	10 Min.	10 Min.
10°	15 "	15 "	5 "	5 "	4 "
20°	15 "	8 "	2 "	1 "	45 Sek.
30°	10 "	2 "	30 Sek.	30 Sek.	10 "
40°	5 "	1½ "	10 "	(*)	(*)
50°	3 "	30 Sek.	(*)		
60°	2 "	12 "			
70°	30 Sek.	(*)			
80°	(*)				

(****) Durch wenige Blasen Wasserstoff.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die theilweise Zersetzung bei den fünf Salzen bei 0° schon sehr deutlich ist, und daß sie bei steigender Temperatur immer größer wird.

Noch auf eine andere Weise, wobei die Lösung nur mit Platin in Berührung ist, kann man sich von der theilweisen Zersetzung dieser Salze bei der gewöhnlichen Temperatur überzeugen. Man bringe in einen Platintiegel etwas Salz mit ein wenig Wasser, schüttele ein wenig, lege den Deckel auf, an dessen untere Seite man mittelst eines kleinen Tropfen Wassers ein Stückchen rothes Lackmuspapier geklebt hat, und stelle den Tiegel unter eine mit Quecksilber abgesperrte Glocke. Nach einer halben bis einer ganzen Stunde ist das Lackmuspapierchen deutlich blau gefärbt. Der Versuch gelingt bei allen fünf Ammoniumsalzen, am langsamsten bei dem Chlorammonium und dem salpetersauren, am schnellsten bei dem schwefelsauren, oxalsauren und essigsaauren Salze. Ein Controlver-

such mit demselben Wasser und demselben Lackmuspapier zeigte mir nicht die geringste Verfärbung. Die Lösungen selbst der Salze reagirten alle sehr schwach sauer.

Ich will hier noch eine Bemerkung binzufügen in Bezug auf die Reaction der Ammoniumsalze auf Lackmus. Taucht man ein rothes Lackmuspapier in eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung eines Ammoniumsalzes und setzt es sodann der Luft aus, so bekommt das anfangs blau gewordene Lackmuspapier nach wenigen Minuten wieder eine rothe Färbung. Ein blaues Lackmuspapierchen, in eine neutrale oder sehr schwach saure Lösung eines Ammoniumsalzes getaucht und sodann der Luft ausgesetzt, geht von violett-roth in wenigen Minuten in ein reines Roth über. Ich glaube daß diese Erscheinung, welche wenigstens bei einigen Ammoniumsalzen wohl schwer der Kohlensäure der Luft zuzuschreiben ist, sich vollständig erklären läßt durch die theilweise Zersetzung des Salzes, indem beim Aussetzen an der Luft ein Theil des fre gewordenen Ammoniaks entweicht und die Säure also zurückbleibt, wodurch die rothe Färbung des Lackmuspapiers verursacht wird. Die Neutralität auf Lackmus kann also nur in den ersten Augenblicken, oder so lange das Papier in der Flüssigkeit sich befindet, beurtheilt werden.

Wir haben also folgende Schlüsse.

1. Die fünf untersuchten neutralen Ammoniumsalze sind auch schon bei der gewöhnlichen Temperatur, ja sogar bei 0°, theilweise zersetzt.
2. Aus den Versuchen mit dem durchströmenden Wasserstoff geht hervor, daß diese theilweise Zersetzung mit steigender Temperatur zunimmt. Man kann ihr also mit Recht den Namen „Dissociation“ beilegen.

C. Quantitative Bestimmung der Dissociation der Ammoniumsalze in Lösung bei 100°.

§. 5. Verdampfen des Ammoniaks beim Kochen der wässerigen Lösung.

Die GröÙe der Dissociation der Ammoniumsalze in kochender Lösung habe ich zu bestimmen versucht, indem ich die Menge des in einem bestimmten Theile des Destillates gefundenen Ammoniaks mit der Ammoniak-Menge verglich, welche aus einer Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt beim Kochen entweicht. Ich habe gefunden, daß, wenigstens bei sehr verdünnten Ammoniaklösungen, die Menge des beim Kochen entweichenden Ammoniaks sich durch eine einfache Formel, welche den Versuchen Genüge leistet, angeben läßt, und daraus habe ich die GröÙe der Dissociation für die fünf neutralen Ammoniumsalze bei 100° berechnet.

Ich fing an Ammoniaklösungen von verschiedenem aber bekanntem Gehalt zu destilliren und in jedem Theile des Destillates den Ammoniakgehalt zu bestimmen. Das Ammoniak war aus reinem Chlorammonium und Kalk dargestellt, und hatte, bevor es in Wasser gelöst wurde, ein langes Rohr mit Aetznatron passirt, um es von kohlensaurem Salze völlig frei zu haben; die Ammoniaklösung war mit Salzsäure titirt, und durch Verdünnung mit Wasser konnte eine Lösung von beliebiger Stärke dargestellt werden. Der Destillirapparat war derselbe als der früher beschriebene. Das Ende des Kühlrohrs tauchte in ein eingetheiltes, mit einer bekannten Menge sehr verdünnter titrirter Schwefelsäure versehenes Glas, so daß alles Ammoniak aufgefangen wurde. Das eingetheilte Glas wurde jedesmal durch ein anderes ersetzt. Die noch nicht neutralisirte Säure wurde dann mit Ammoniak titirt und aus der Differenz die Menge des destillirten Ammoniaks bestimmt. Die Menge des Destillates wurde außerdem durch Wägung controlirt und, wenn kleine Differenzen mit der Ablesung im eingetheilten Glase vorkamen, die Menge des

Ammoniaks durch Interpolation auf das genaue in runder Zahl angegebene Gewicht (resp. Volum) des Destillats zurückgeführt.

Die Resultate sind folgende (Ammoniak = NH^3):

Wasser 200 CC.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Ammoniak in Mgrm.	20	40	100	200
Destillat.	Gefundene Menge Ammoniak in Milligrammen.			
1. 10 CC.	10,4	21,0	51,2	103,7
2. 10 "	4,6	9,4	23,9	51,5
3. 10 "	2,6	5,3	13,0	24,7
4. 10 "	1,4	2,6	6,2	11,4
5. 10 "	0,7	1,3	3,1	4,9
noch 25 "	0,5	0,8	2,0	3,1
noch 25 "	0,0	0,1	0,2	0,2
Total	20,2	40,5	99,6	199,5
anstatt	20,0	40,0	100,0	200,0.

Wasser 400 CC.

	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.
Ammoniak in Milligrammen }	10	20	40	80	200	400
Destillat.	Gefundene Menge Ammoniak in Milligrammen.					
1. 10 CC.	2,9	5,9	12,0	24,1	60,5	120,0
2. 10 "	2,1	4,3	8,7	18,1	44,4	86,1
3. 10 "	1,6	3,1	6,0	12,5	30,0	59,5
4. 10 "	1,1	2,2	4,4	8,2	20,6	42,7
5. 10 "	0,8	1,4	3,0	5,9	14,5	29,2
6. 10 "	0,5	1,1	1,9	4,0	9,9	20,3
7. 10 "	0,4	0,7	1,3	2,5	7,0	14,6
8. 10 "	0,2	0,4	0,9	1,7	4,6	9,0
9. 10 "	0,1	0,3	0,6	1,1	2,9	5,7
10. 10 "	0,1	0,2	0,4	0,8	1,9	4,0
noch 25 "	0,1	0,2	0,4	0,8	2,3	4,9
" 25 "	0,0	0,0	0,1	0,1	0,8	1,6
" 25 "	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4
" 25 "	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Total	9,9	19,8	39,7	79,8	199,6	398,1
anstatt	10,0	20,0	40,0	80,0	200,0	400,0.

Man sieht, daß bei allen Versuchen die Destillation fortgesetzt wurde bis die Hälfte des Wassers verdampft war. Das in der Retorte zurückgebliebene Wasser war dann immer vollkommen frei von Ammoniak; sogar mit dem Nessler'schen Reagens konnte darin nicht die geringste Menge Ammoniak nachgewiesen werden. Es folgt daraus, daß, wenn man eine verdünnte Ammoniaklösung — wenigstens wenn der Ammoniakgehalt nicht höher ist als 0,1 Proc. — bis auf die Hälfte kochend eindampft, die zurückbleibende Hälfte vollkommen frei von Ammoniak ist.

Aus den obigen Tabellen ersieht man leicht, daß die Menge des entweichenden Ammoniaks in den ersteren Theilen des Destillats der Concentration der ursprünglichen Lösung nahezu proportional ist. Wenn dem so ist, so muß aber diese Proportionalität für jeden Theil des Destillats stattfinden, und es läßt sich dies durch Rechnung leicht prüfen.

Setzen wir voraus, daß bei einer Lösung von Ammoniak in Wasser das Verhältniß zwischen diesen beiden Stoffen im Destillat in jedem Zeitpunkte der Destillation dem Verhältnisse zwischen diesen Stoffen in der Retorte proportional sey. Es enthalte die Retorte im Anfang der Destillation:

c Gramme Ammoniak,
 b „ Wasser.

Nach einer gewissen Zeit enthalte das Destillat:

e Gramme Ammoniak,
 w „ Wasser.

In der Retorte befindet sich dann noch:

$c - e$ Gramme Ammoniak,
 $b - w$ „ Wasser.

In einer unendlich kleinen Zeit wird überdestillirt:

de Gramme Ammoniak,
 $d w$ „ Wasser,

und also ist in Folge unserer Voraussetzung, wenn A eine constante Zahl bedeutet,

$$\frac{de}{dw} = A \frac{c-e}{b-w}.$$

Durch Integration folgt daraus:

$$l(c-e) = A l(b-w) + \text{Const.}$$

oder:

$$\log(c-e) = A \log(b-w) + \text{Const.}$$

Zur Bestimmung der Constante nehmen wir den Anfangszustand, d. h. $e=0$ und $w=0$, wodurch die Gleichung wird:

$$\log \frac{c}{c-e} = A \log \frac{b}{b-w} \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Den Werth der constanten Zahl A berechnen wir aus unseren Versuchen, mit Hinweglassung von denjenigen, wo die Menge Ammoniak sehr klein ist, und finden so:

Berechneter Werth von A .

Berechnet aus:	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
den 1. 10 CC. des Dest.	14,3	14,5	13,9	14,1
" " 20 " " "				14,3.
Berechnet aus:	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No 10.
den 1. 10 CC. des Dest.	14,1	14,3	14,3	14,3
" " 20 " " "	14,2	14,7	14,5	14,3
" " 30 " " "	14,2	14,9	14,4	14,2
" " 40 " " "	14,4	14,7	14,3	14,2
" " 50 " " "	14,4	14,8	14,3	14,1
" " 60 " " "				14,1
" " 70 " " "				14,3
" " 80 " " "				14,2
" " 90 " " "				14,1
" " 100 " " "			14,3	14,1
Mittel:	14,26	14,68	14,35	14,19

Allgemeines Mittel aus No. 7, 8, 9 und 10:

$$A = 14,4.$$

Mit diesem mittleren Werth von A haben wir alle unsere Versuche wieder berechnet, und finden so folgende Differenzen (= Beobachtung — Berechnung), ausgedrückt in Milligrammen Ammoniak.

Differenzen.

Destillat:	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
1. 10 CC.	0,0	+ 0,1	- 1,0	- 0,7
2. 10 "	- 0,6	- 0,9	- 1,9	- 0,2
3. 10 "	+ 0,1	+ 0,4	+ 0,7	+ 0,1
4. 10 "	+ 0,3	+ 0,4	+ 0,6	+ 0,2
5. 10 "	+ 0,2	+ 0,3	+ 0,7	0,0
An- noch 25 "	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,5	+ 0,1
Glei- " 25 "	0,0	0,0	+ 0,1	0,0.

Destillat:	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.	No. 9.	No. 10.
1. 10 CC.	- 0,2	- 0,2	- 0,2	- 0,3	- 0,6	- 2,2
2. 10 "	- 0,1	0,0	0,0	+ 0,8	+ 1,0	- 0,6
3. 10 "	+ 0,1	0,0	- 0,1	+ 0,3	- 0,5	- 1,4
4. 10 "	0,0	+ 0,1	+ 0,2	- 0,3	- 0,6	+ 0,3
5. 10 "	+ 0,1	- 0,1	+ 0,1	0,0	- 0,1	0,0
6. 10 "	0,0	+ 0,1	- 0,1	0,0	- 0,1	+ 0,3
7. 10 "	+ 0,1	0,0	0,0	- 0,2	+ 0,3	+ 1,1
8. 10 "	0,0	- 0,1	0,0	- 0,1	+ 0,1	0,0
9. 10 "	0,0	0,0	0,0	- 0,1	- 0,1	- 0,2
10. 10 "	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	+ 0,2
noch 25 "	0,0	0,0	- 0,1	- 0,1	0,0	+ 0,4
" 25 "	0,0	- 0,1	0,0	- 0,2	+ 0,1	+ 0,2
" 25 "	0,0	0,0	0,0	- 0,1	0,0	0,0
" 25 "	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0.

Berücksichtigt man die absolute Quantitäten Ammoniak, so sieht man, daß die gefundenen Differenzen mit abwechselndem Zeichen vorkommen, daß sie im Allgemeinen sehr klein sind und innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Es ergibt sich also, daß die Formel (1) mit dem Werth der Constante $A = 14,4$ innerhalb der genannten Gränzen, für Lösungen von höchstens 0,1 Proc. Ammoniak, den Beobachtungen Genüge leistet.

Aus dieser Formel, wenn sie absolut richtig ist, würde folgen, daß das Ammoniak beim Kochen seiner Lösung niemals *ganz* ausgetrieben wird, denn dazu muß $e = c$ seyn, was nur möglich ist, wenn $w = b$, d. h. wenn alles Wasser verdampft ist. Die Menge des Ammoniaks, welche

in der kochenden Flüssigkeit zurückbleibt, wird aber bald so klein, daß sie der Beobachtung, sogar dem Nefsker'schen Reagens, entgeht. Bei Versuch No. 10 z. B. enthält das Wasser, nachdem die Hälfte überdestillirt ist, der Berechnung nach nur noch 0,018 Milligramme, bei Versuch No. 5 nur noch 0,00045 Milligramme Ammoniak. Ob diese Folgerung richtig ist, lassen wir aber unentschieden. Es genügt unserem Zwecke, daß die Formel mit den Beobachtungen in genügender Weise stimmt, und wir werden den gefundenen Werth der Constante A anwenden auf die Berechnung der Dissociationsgröße der untersuchten Ammoniumsalze.

§. 6. Anwendung auf die Bestimmung der Dissociationsgröße der Ammoniumsalze in kochender Lösung.

Zu diesem Zwecke habe ich eine besondere Reihe von Versuchen angestellt, bei der ich eine größere Menge Lösung der Destillation unterwarf und nur den ersten sehr kleinen Theil des Destillates auffing. Ich richtete die Versuche so ein, in der Absicht, den Einfluß der zurückbleibenden freien Säure, welche auf das Verdampfen des Ammoniaks störend einwirkt, möglichst zu verringern. Dieser störende Einfluß der freien Säure ist niemals ganz zu beseitigen, da er anfängt sobald auch nur die kleinste Menge Ammoniak verdampft ist; aber er ist im Allgemeinen um so kleiner je nachdem man eine *größere* Menge Flüssigkeit in die Retorte bringt und je nachdem man von dieser einen *kleineren* Theil überdestillirt. Könnte man die Menge der Flüssigkeit in der Retorte *unendlich* groß, oder die Menge des Destillates *unendlich* klein nehmen, so würde der genannte störende Einfluß gleich Null seyn. — Ich nahm also zur Bereitung der Salzlösung eine ziemlich große Menge Wasser (500 oder 1000 CC.), destillirte davon einen sehr kleinen Theil (meistens etwa 10 CC., bisweilen noch weniger) und bestimmte die Menge des freien Ammoniaks in diesem Destillate.

Mittelst der Formel (1) könnte man aus der so gefun-

denen Quantität Ammoniak ($=e$) in einem bekannten Theile des Destillates ($=w$), und mit dem gefundenen Werth $A = 14,4$, den Werth von c berechnen, d. h. die Quantität des freien Ammoniaks, welche beim Anfang der Destillation sich in der Retorte befand, und daraus liefse sich die Quantität des zersetzten Salzes berechnen. Allein dies würde nur annähernd richtig seyn. Denn die Formel (1) ist abgeleitet für eine Flüssigkeit, welche nur aus Ammoniak und Wasser besteht, worin während der Destillation das Ammoniak fortwährend abnimmt; aber die Formel ist nicht mehr gültig für den Fall, daß die Lösung ein theilweise zersetztes Salz enthält, da hierbei, wenn ein Theil des freien Ammoniaks durch Verdampfung entfernt ist, jedesmal ein neuer Theil des Salzes sich zersetzen wird. Wenn die zurückbleibende freie Säure keinen Einfluß auf das Verdampfen des Ammoniaks hätte, würde also die Quantität des freien Ammoniaks in der Retorte fortwährend constant seyn, insofern die Quantität des Salzes constant ist; aber diese letztere ist durch die Entfernung des Ammoniaks im fortwährenden Abnehmen begriffen. Wir haben also für den Fall einer theilweise zersetzten Salzlösung eine andere, und zwar folgende Berechnung.

Der Versuch fange an mit einer Lösung von

a Grammen Salz

in b „ Wasser.

Von diesen a Grammen Salz seyen bei der Siedetemperatur der Lösung ax Gramme zersetzt in apx Gramme Ammoniak und aqx Gramme Säure, wo $p + q = 1$. Lassen wir den Einfluß der freien Säure für den Augenblick außer Rechnung, und betrachten wir nur die Menge des freien Ammoniaks, so enthält also die Lösung, wenn bis zur Siedetemperatur erhitzt ist, beim Anfange des Versuchs:

$a(1 - x)$ Gramme Salz,

apx „ freies Ammoniak,

b „ Wasser.

Nach einer gewissen Zeit enthält das Destillat:

e Gramme freies Ammoniak, equiv. an $\frac{e}{p}$ Gramme Salz,
 w „ Wasser.

Die Retorte enthält dann noch:

$(a - \frac{e}{p})(1 - x)$ Grm. Salz.

$(a - \frac{e}{p}) p x$ „ freies Ammoniak $= (ap - e) x$ Grm.
 $b - w$ „ Wasser.

In einer unendlich kleinen Zeit verdampfen:

de Grm. freies Ammoniak,

dw „ Wasser.

Da nun, in Folge unserer vorhergehenden Versuche, das Verhältniß zwischen dem verdampfenden Ammoniak und Wasser in jedem Augenblicke dem Verhältnisse zwischen Ammoniak und Wasser in der Retorte in demselben Augenblicke proportional ist, so ist:

$$\frac{de}{dw} = A \frac{(ap - e)x}{b - w},$$

worin $A = 14,4$, während auch a , b , p und x in Bezug auf e und w constant sind. Durch Intregation folgt daraus:

$$l(ap - e) = Ax l(b - w) + \text{Const.}$$

oder:

$$\log(ap - e) = Ax \log(b - w) + \text{Const.}$$

Zur Bestimmung der Constante nehmen wir den Anfangszustand, d. h. $w = 0$ und $e = 0$, wodurch die Gleichung wird:

$$\log \frac{ap}{ap - e} = Ax \log \frac{b}{b - w} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In dieser Gleichung sind a , b , e und w durch den Versuch gegeben, A hat den constanten Werth 14,4, und p ist das Verhältniß zwischen den Molekular-Gewichten des Ammoniaks und des Salzes; der Werth von x läßt sich also daraus berechnen.

Für den Fall, daß e sehr klein ist in Bezug auf ap und w sehr klein ist in Bezug auf b , d. h. wenn nur sehr

wenig Ammoniak und nur ein sehr kleiner Theil des Wassers verdampft sind, läßt sich die Gleichung (2) noch in eine etwas einfachere Form bringen. Schreiben wir sie dazu wie folgt:

$$1\left(1 - \frac{e}{ap}\right) = Ax1\left(1 - \frac{w}{b}\right)$$

und entwickeln wir die logarithmischen Ausdrücke in Reihe, so haben wir:

$$\begin{aligned} & -\frac{e}{ap} - \frac{1}{2}\left(\frac{e}{ap}\right)^2 - \frac{1}{3}\left(\frac{e}{ap}\right)^3 - \dots \\ & = Ax\left\{-\frac{w}{b} - \frac{1}{2}\left(\frac{w}{b}\right)^2 - \frac{1}{3}\left(\frac{w}{b}\right)^3 - \dots\right\} \end{aligned}$$

und mit Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen von $\frac{e}{ap}$ und von $\frac{w}{b}$:

$$\frac{e}{ap} = Ax \cdot \frac{w}{b}$$

oder:

$$x = \frac{be}{Apw} \dots \dots \dots (3).$$

Kehren wir jetzt zu unseren Versuchen zurück, bei welchen eine größere Menge Lösung angewandt und nur ein sehr kleiner Theil überdestillirt wurde. Um die kleine im Destillate vorhandene Menge Ammoniak zu bestimmen, wählte ich die Titirflüssigkeiten noch fünfmal verdünnter als die früher angewandten (siehe S. 265), sodaß folglich 1 CC. Schwefelsäure = 1 CC. Ammoniaklösung = 0,34 Milligrm. NH^3 , oder 1 Tropfen = $\frac{1}{20}$ CC. = 0,017 Milligrm. NH^3 . Bei sehr kleinen Mengen Ammoniak wurden die Tropfen gezählt. Als Indicator bediente ich mich einer alkoholischen Tinctur von St. Marthaholz¹⁾, welche von Säuren gelb, von Basen purpurroth gefärbt wird und sich mir für kleine Mengen Ammoniak empfindlicher zeigte als Lackmus, insbesondere beim Uebergang von gelb in purpurroth. Auf diese Weise konnte ich die kleinen Mengen Ammoniak mit großer Genauigkeit bestimmen.

1) Empfohlen von P. J. v. Kereckhoff, in *Verslag. en Mededeel. der Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* (2). IV. (1870). S. 340.

Die Salze waren dieselben als die früher beschriebenen, weshalb ich in Bezug auf ihre Reinheit und ihre Neutralität nach S. 261 verweise. Das Wasser war vollkommen frei von Ammoniak und sonstigen flüchtigen Materien; ein Controleversuch, bei dem ich von 1 Liter Wasser 25 CC. destillirte, gab in diesem Destillate nicht die geringste nachweisbare Spur von Ammoniak oder einer andern flüchtigen Base. Es ist kaum nöthig hinzuzufügen, das für jeden Versuch eine neue Menge neutrales Salz und eine neue Menge Wasser genommen wurde.

Die Destillation geschah in demselben Apparate wie früher. Das Ende des Kühlrohrs tauchte in ein gewogenes, mit titrirter Schwefelsäure von der genannten Verdünnung versehenes Glas. Das Destillat wurde gewogen und mit Ammoniaklösung titirt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate dieser Versuche, so wie ihre Berechnung mittelst der Formel (2). Die Formel (3) giebt fast genau dieselben Werthe für x ; der Unterschied beträgt höchstens $\frac{1}{100}$ des ganzen Werthes. Ich erinnere daran, daß:

a = der Menge des aufgelösten Salzes	} beim Anfang des Versuches
b = " " " Wassers	
e = " " " freien Ammoniaks	} im Destillate.
w = " " " Wassers	
$100 x$ = " " " zersetzten Salzes, in Procenten ausgedrückt.	

I. Chlorammonium.

$$p = \frac{17}{53,5} = 0,317757.$$

Versuchs- nummer.	a in Milligrm.	b in CC.	e in Milligrm.	w in CC.	$100x$
1	2500	500	0,15	10,2	0,064
2	5000	500	0,29	10,0	0,063
3	5000	1000	0,22	15,9	0,060
4	5000	1000	0,23	15,0	0,066
5	10000	1000	0,30	10,5	0,062
6	20000	1000	0,20	4,0	0,055
				Mittel:	0,062.

II. Salpetersaures Ammonium.

$$p = \frac{17}{80} = 0,2125.$$

Versuchs- nummer.	a in Milligrm.	b in CC.	e in Milligrm.	w in CC.	100 x
1	2500	500	0,12	10,1	0,077
2	5000	500	0,27	12,4	0,070
3	5000	1000	0,18	15,1	0,077
4	10000	1000	0,26	12,5	0,068
5	10000	1000	0,23	10,4	0,072
6	20000	1000	0,24	6,1	0,064
Mittel:					0,072.

III. Schwefelsaures Ammonium.

$$p = \frac{17}{132} = 0,12879.$$

Versuchs- nummer.	a in Milligrm.	b in CC.	e in Milligrm.	w in CC.	100 x
1	500	500	0,26	12,6	1,10
2	1000	500	0,39	10,0	1,04
3	500	1000	0,15	13,8	1,17
4	1000	1000	0,33	16,7	1,06
5	1000	1000	0,36	16,6	1,16
6	2000	1000	0,34	9,0	1,02
Mittel:					1,10.

IV. Oxalsaures Ammonium.

$$p = \frac{17}{142} = 0,11072.$$

Versuchs- nummer.	a in Milligrm.	b in CC.	e in Milligrm.	w in CC.	100 x
1	250	500	0,60	10,0	7,0
2	500	500	0,52	4,8	6,3
3	100	1000	0,17	13,9	7,1
4	200	1000	0,35	14,5	7,0
5	500	1000	0,40	7,2	6,4
6	1000	1000	0,68	6,0	6,6
Mittel:					6,7.

V. Essigsaures Ammonium.

$$p = \frac{17}{77} = 0,22078.$$

Versuchs- nummer	a in Milligrm.	b in CC.	c in Milligrm.	w in CC.	100 x
1	100	500	0,23	5,0	7,2
2	250	500	0,52	4,7	7,0
3	100	1000	0,21	9,9	6,7
4	250	1000	0,52	9,3	7,0
5	500	1000	0,89	8,0	7,0
6	1000	1000	0,66	3,1	6,7
Mittel:					6,9.

Man sieht, daß der Werth von x eine für jedes Salz constante Größe ist, unabhängig vom Concentrationsgrade der Salzlösung.

§. 7. Bemerkungen. Einfluß der Säure. Siedetemperatur. Schlüsse.

In Bezug auf die vorhergehenden Versuche ist zu bemerken, daß Chlorammonium, salpetersaures und schwefelsaures Ammonium als wasserfreie Salze krystallisiren und als solche abgewogen und berechnet wurden. Das oxalsaure Ammonium wurde als $(\text{NH}^+)\text{C}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$ abgewogen und als solches in Rechnung gebracht. Das essigsaure Ammonium wurde wie früher bereitet durch wechselseitige Zersetzung aequivalenter Mengen schwefelsauren Ammoniums und essigsauren Baryums, und als wasserfreies Salz $(\text{NH}^+, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$ in Rechnung gebracht.

In Bezug auf die Berechnung der Versuche ist zu bemerken, daß man bei Chlorammonium, salpetersaurem und essigsaurem Ammonium wohl nicht anders annehmen kann, als daß die Salze sich in freies Ammoniak und freie Säure zersetzen. Beim schwefelsauren und beim oxalsauren Ammonium hingegen, deren Säuren zweibasisch sind, kann man annehmen, daß das neutrale Salz sich spaltet entweder in freies Ammoniak und freie Säure oder in freies Ammoniak und ein saures Salz. Ich habe für beide Salze letztere Voraussetzung angenommen, weil, wie in §. 3 (S. 273) gezeigt wurde, das saure schwefelsaure und das saure

oxalsaure Ammonium, beim Kochen ihrer Lösungen in Wasser, kein Ammoniak verlieren. Diese sauren Salze sind also in Wasser von 100° nicht merkbar dissociirt. Ich habe also angenommen, daß 1 Molecül $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ sich spaltet in NH^3 und $(\text{NH}^4)\text{HSO}^4$, 1 Molecül $(\text{NH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4$ in NH^3 und $(\text{NH}^4)\text{HC}^2\text{O}^4$. Bei der ersteren Voraussetzung, wenn aus 1 Molecül des neutralen Salzes 2 Molecüle NH^3 frei werden würde der Werth von p zweimal größer werden, und die berechnete Menge des zersetzten Salzes also zweimal kleiner seyn.

Die Berechnung der Dissociationsgrößen gründet sich auf die Voraussetzung, daß im *ersten* Anfang der Destillation die zurückbleibende freie Säure oder das zurückbleibende saure Salz noch keinen Einfluß auf das Verdampfen des Ammoniaks hat. Daß diese Voraussetzung nur annähernd wahr ist, haben wir oben (§. 3 und §. 6) schon bemerkt. Aus diesem Grunde sind die gefundenen Werthe der Dissociationsgrößen als *Minima* zu betrachten.

Es bleibt aber noch übrig, den Einfluß der *flüchtigen* Säuren auf die Größe der Dissociation zu betrachten. Oben habe ich schon bemerkt, daß die Salzsäure wohl aus concentrirteren, nicht aber aus verdünnteren Chlorammoniumlösungen in merkbarer Weise verdampft. Dasselbe gilt für die Salpetersäure bei den Lösungen des salpetersauren Ammoniums. Die Menge der verdampften Säure ist also bei den im vorigen §. erwähnten Versuchen verschwindend klein gegen die Menge des verdampften Ammoniaks. Zum Ueberflus habe ich die Menge der Säure bestimmt, welche in meinem Apparate, wo im Halse der Retorte immer eine geringe, partielle Condensation Statt fand, aus verdünnteren Lösungen von Salzsäure und von Salpetersäure im Anfang verdampft. Für die Salzsäure nahm ich jedesmal 500 CC. Wasser mit:

Proc. H Cl:	0,1	0,5	1	2	4
und fand in den ersten 50 CC. des Destillates resp.:					
Milligramme H Cl:	0,0	0,15	0,4	1,4	5,0.
				19 *	

Für die Salpetersäure fand ich bei Lösungen von 500 CC. Wasser mit:

Proc. HNO^3 :	0,2	0,5	1	2	4
in den ersten 50 CC. des Destillates resp.:					
Milligramme HNO^3 :	0,0	0,1	0,3	1,3	3,8.

Wie man sieht, ist bei beiden Säuren die Menge der Säure im Destillate der Concentration der kochenden Lösung nicht proportional, sondern nimmt mit dem Abnehmen der Concentration in stärkerem Maasse ab. Es ergibt sich daraus leicht, daß bei dem Chlorammonium und dem salpetersauren Ammonium das Verdampfen der freien Säure, bei den kleinen Mengen des Destillates in unseren Versuchen in §. 6, keinen merkbaren Einfluß auf die gefundene Ammoniakmenge und also auf den daraus berechneten Werth der Dissociation, gehabt haben kann.

Anders hingegen verhält es sich mit der Essigsäure, welche in viel größerer Menge als die beiden vorigen Säuren aus verdünnten Lösungen verdampft, und deren Verdampfen also auf die gefundene Menge des freien Ammoniaks im Destillate einen merkbaren Einfluß hat. Aus Versuchen, die ich später mitzutheilen hoffe, geht hervor, daß beim Kochen einer verdünnten Lösung von Essigsäure in Wasser (bis höchstens 0,1 Proc. Essigsäure) das Verhältniß zwischen der verdampfenden Säure und dem verdampfenden Wasser in jedem Augenblicke der Destillation dem Verhältnisse zwischen Säure und Wasser in der kochenden Flüssigkeit in demselben Augenblicke proportional ist, und daß die Formel (1) sich also auch für die Destillation sehr verdünnter Essigsäure anwenden läßt, und zwar mit dem aus unseren Versuchen hervorgehenden Werth von $A = 0,64$. Dadurch läßt sich der Einfluß der verdampfenden Essigsäure bei Lösungen von essigsaurem Ammonium leicht berechnen.

Wenden wir dazu die Formel (3) an, welche für den Fall gilt, daß nur ein kleiner Theil der Flüssigkeit verdampft ist, und nehmen wir an, daß in diesem ersten, kleinen Theile der Destillation das freie Ammoniak und

die freie Essigsäure unabhängig von einander verdampfen. Behalten wir unsere früheren Bezeichnungen bei, so enthält die Retorte beim Anfang des Versuches, aufser unzersettem Salze:

$$\begin{array}{rcl} apx & \text{Gramme freies Ammoniak,} \\ \frac{60}{17} apx & \text{„ freie Essigsäure,} \\ b & \text{„ Wasser.} \end{array}$$

Nach einer gewissen Zeit seyen verdampft:

$$\begin{array}{rcl} m & \text{Gramme freies Ammoniak,} \\ m' & \text{„ freie Essigsäure, aequiv. an } \frac{17}{60} m' \text{ Grammen} \\ & \text{Ammoniak.} \end{array}$$

Im Destillate wird als freies Ammoniak gefunden:

$$m - \frac{17}{60} m' = e \text{ Gramme.}$$

Nun ist aber nach Formel (3) und nach oben genannter Voraussetzung, daß Ammoniak und Essigsäure unabhängig von einander verdampfen,

für das Ammoniak:

$$x = \frac{bm}{14,4 apw} \text{ oder } m = 14,4 \cdot \frac{apxw}{b},$$

für die Essigsäure:

$$x = \frac{bm'}{0,64 \cdot \frac{60}{17} apw} \text{ oder } m' = 0,64 \cdot \frac{60}{17} \cdot \frac{apxw}{b},$$

woraus folgt:

$$e = m - \frac{17}{60} m' = (14,4 - 0,64) \cdot \frac{apxw}{b},$$

oder:

$$x = \frac{be}{13,76 apw} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (4)$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie (3); nur ist der Werth der Constante A ein anderer. Berechnen wir mit dieser neuen Gleichung unsere Versuche mit dem essigsauren Ammonium (§. 6, S. 290), so erhalten wir folgende Zahlen:

Essigsaures Ammonium.	
Versuchsnummer.	100 x
1	7,6
2	7,3
3	7,0
4	7,4
5	7,3
6	7,0

Mittel: 7,3.

Dieser Mittelwerth von 100 x ist also genauer als der früher (§. 6) gefundene. Er ist unabhängig von möglicher gleichzeitiger Verdampfung des unzersetzten Salzes.

Schließlich will ich noch bemerken, daß die Siedetemperaturen der in §. 6 angewandten Salzlösungen, obgleich ich sie nicht besonders bestimmt habe, nicht viel von der Siedetemperatur des reinen Wassers verschieden seyn konnten, da die Lösungen alle sehr verdünnt waren.

Für das Chlorammonium und das salpetersaure Ammonium sind die Siedetemperaturen der Lösungen von verschiedenem Gehalt von Legrand¹⁾ bestimmt; er fand, daß eine Lösung mit 2 Proc. Chlorammonium (die größte bei unseren letzteren Versuchen vorkommende Concentration) bei 100°,25, eine Lösung mit 2 Proc. salpetersaurem Ammonium bei 100°,2 siedet. Sehr annähernd kann man also die Siedetemperaturen aller unserer Salzlösungen, deren meisten viel weniger als 1 Proc. Salz enthielten, = 100° annehmen.

Aus den in den drei letzten §§. mitgetheilten und berechneten Versuchen ergeben sich also in Bezug auf die Dissociation der Ammoniumsalze folgende Schlüsse.

1. Der Werth von x , d. h. der Theil des Salzes, welcher in der bei ungefähr 100° kochenden Lösung in freies Ammoniak und freie Säure (oder saures Salz) zersetzt ist, ist für jedes Ammoniumsalz eine *constante* Gröfse, unabhängig, wenigstens zwischen den angewandten Gränzen, vom Concentrationsgrade der Lösung.

2. Diese constante Dissociationsgröfse beträgt bei 100° als Minimum:

für Chlorammonium	0,062 Proc.
„ salpetersaures Ammonium	0,072 „
„ schwefelsaures „	1,1 „
„ oxalsaures „	6,7 „
„ essigsaures „	7,3 „

Interessant würde es seyn, die in diesem Aufsätze erwähnten Destillationsversuche, welche alle bei gewöhnlichem

1) *Ann. Chim. Phys.* (1) T. 59, p. 435.

Druck stattfanden, unter andern Druckverhältnissen und also bei andern Siedetemperaturen, so wie auch mit andern Lösungsmitteln zu wiederholen. Leider haben meine Hilfsmittel und meine Zeit mir Diefs bisher nicht erlaubt. April 1873.

Bemerkung. Während des Abdruckens fand ich, daß nicht Gernez im Jahre 1867, wie S. 275 erwähnt wurde, sondern Gustav Magnus der erste war, welcher bereits i. J. 1837¹⁾ die Zersetzung eines Körpers, dessen einer Bestandtheil flüchtig ist, durch Durchführung eines indifferenten Gases prüfte. Magnus zeigte, daß ein Strom von Wasserstoff einer Lösung von saurem kohlensaurem Natron Kohlensäure entzieht, und die Menge der dabei fortgeführten Kohlensäure wurde i. J. 1845 zuerst von R. F. Marchand²⁾ bei verschiedenen Temperaturen quantitativ bestimmt.

VI. *Bestimmung der Schwingungsdauer materieller Pendel; von Dr. C. Bender.*

Lehrer an der Gewerbeschule in Speier.

Die genaue Bestimmung der Schwingungsdauer eines Pendels ist ohne große Opfer an Zeit für gewöhnlich nicht auszuführen und auch selbst in diesem Falle ist der Fehler von 0,01 Secunde schon ein sehr geringer; mit großer Geduld vermag man es selbstverständlich auch noch den Fehler auf einen kleineren Bruchtheil einer Secunde zu erniedrigen. Ich hielt es daher angezeigt, einen Apparat zu construiren, welcher gestattete, die Bestimmung der Schwingungsdauer eines materiellen Pendel auf das Genaueste rasch ausführen zu können und welcher namentlich die Individualität des Beobachters, jene Quelle nicht geringer Fehler, ausschloß. Die erste Anregung hierzu

1) Pogg. Ann. 40, S. 590.

2) Journ. f. prakt. Chem. 35, S. 389.

gab mir der Foucault'sche Pendelversuch, bei welchem ich, um die Abnahme der Schwingungsamplitude zu bestimmen, die Anzahl der Schwingungen durch einen Morse'schen Schreibtelegraphen aufschreiben ließ. Eine weitere Verbindung dieses Apparates mit einem Chronoskop konnte ein bequemes Hülfsmittel werden, die Beschleunigung der Erdschwere verhältnißmäßig rasch und sicher auszuführen, vorausgesetzt, daß die Länge eines solchen Pendels genau zu ermitteln gewesen wäre. Letzteres ließe sich vielleicht durch Ausmessen des horizontal gespannten Pendeldrahtes ausführen, indem das eine Ende des Drahtes eingespannt würde, während in der Nähe des anderen Drahtendes, an welchem sich die Pendellinse befindet, der Draht auf einer Rolle aufliegt. Aus gemessenen Dimensionen könnte alsdann die Länge der gebildeten Kettenlinie ermittelt werden. Eine angestrengte Berufsthätigkeit verhinderte mich, weitere Untersuchungen auszuführen und ich werde auch für später die Anwendung des Foucault'schen Pendels zur Bestimmung der Beschleunigung der Erdschwere verschmähen, und an seine Stelle das Reversionspendel setzen, da letzteres mehr praktische Verwerthbarkeit besitzt.

In kurzen Worten ist das Verfahren, dessen ich mir zur genauen Bestimmung der Schwingungsdauer eines Pendels bediene, Folgendes.

Wird der elektrische Strom durch ein Hipp'sches Chronoskop geleitet, so kann das Uhrwerk desselben im Gange seyn, während doch die Zeiger arretirt bleiben. In dem Augenblick jedoch, in welchem der Strom unterbrochen wird, bewegen sich auch die Zeiger. Diese Unterbrechung bewerkstelligte ich durch einen zweiten Strom, welcher in einem Augenblicke der tiefsten Stellung des Pendels geschlossen wurde. Derselbe ging zugleich durch einen, die Schwingungsanzahl aufzeichnenden, Schreibtelegraphen. Ich habe diesem Strom den Namen *Telegraphenstrom*, demjenigen jedoch, welcher zu Anfang das Chronoskop arretirt, den Namen *Uhrstrom* gegeben. Soll der Versuch unterbrochen werden, so bedarf es einer erneuten Arretirung

des
des
her
Pe
par

wel
dur
der
setz
gen
u.
bef
ist,
ein
Fal
sin
un
An
Un
in
kor
bro
sel
Un
sen
lic
au

B
Fa
du
tel
W

des Chronoskops, welche mit Hülfe eines dritten Stromes des sogenannten *Relaisstromes* ausgeführt wird. Die nähere Kenntniß dieser Ströme, sowie eines vierten Stromes, *Pendelstrom* genannt, wird erst aus Beschreibung der Apparate entnommen werden können.

Beschreibung und Anordnung der Apparate.

In Fig. 8 Taf. III bedeutet *A* eine schwache Batterie, welche auf dem Wege $(+ A) b n, q n a C (- A)$ einen Strom durch das Chronoskop *C* sendet und dasselbe arretirt, ehe der übrige Apparat respective der Versuch in Gang gesetzt ist. Es ist dieß der *Uhrstrom*. Um dessen Gang genauer anzugeben, sey erwähnt, daß über *E* Fig. 8 u. 9 die eine Hälfte eines im indifferenten Gleichgewichte befestigten, um seine Axe drehbaren Eisenankers angebracht ist, auf dessen einer, dem Apparate zugekehrten Hälfte ein dicker Kupferdraht *s* befestigt ist, welcher für den Fall, daß kein Strom durch *E* geht, in das auf einem Messingsäulchen angebrachten Quecksilbernäpfchen *q* eintaucht und hierdurch den erwähnten Uhrstrom vermittelt. Der Anker des Elektromagnets bildet also gewissermaßen den Unterbrecher des Uhrstromes, denn in dem Augenblicke, in welchem derselbe auf den Elektromagnet zu liegen kommt, gehen *s* aus *q* heraus und der Uhrstrom ist unterbrochen. Da der Endpunkt von *s*, welcher in *q* eintaucht, sehr weit von der Drehaxe entfernt ist, so geschieht die Unterbrechung außerordentlich rasch, wie es auch bei diesen Versuchen unbedingt nothwendig ist. Selbstverständlich bezieht sich das erwähnte indifferente Gleichgewicht auf Draht *s* plus Eisenanker.

In Fig. 8, Taf. III bedeutet weiter *B* eine aus 2 bis 3 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie, welche, im Falle das Relais *R* geschlossen ist, den *Telegraphenstrom* durch den Elektromagnet *E* und den Morse'schen Schreibtelegraphen *M* sendet. In Buchstaben ausgedrückt ist sein Weg:

$$(+ B) h d e E t' t c M D r r' (- B).$$

D ist ein einfacher Stromunterbrecher, wozu man einen

Commutator passend verwerthen kann. Derselbe vermittelt im geeigneten Augenblicke M mit rr' .

W stellt eine Wippe vor, welche mit der Poggendorff'schen Wippe äußere Aehnlichkeit hat, und der Art construiert ist, daß wenn die Verbindung von d und e hergestellt ist, g und f unterbrochen sind. Zu Anfang des Versuches hat die Wippe diejenige Stellung, welche die Verbindung von d mit e bewerkstelligt.

Z ist eine verhältnißmäßig starke Batterie, mit welcher das Quecksilbernäpfchen H (siehe Fig. 12, Taf. III) einerseits und das Relais R andererseits in Verbindung steht. Ein Draht p führt von dem Drehpunkte des Pendels zu dem Relais R . H hat eine solche Stellung, daß die Spitze des Pendels die Kuppe des Quecksilbernäpfchens in dem Augenblicke durchdringt, in welchem das Pendel seine größte Geschwindigkeit hat. Der Strom von Z , *Pendelstrom* genannt, nimmt seinen Weg durch

$$(+Z) \varphi \psi \beta \eta E' \eta' p P H (-Z).$$

W' ist eine zweite Wippe genau so, wie W construiert. Durch dieselbe werden φ und ψ mit einander in Verbindung gebracht, während gleichzeitig w und π unterbrochen sind und umgekehrt. Zu Anfang des Versuches verbindet die Wippe W' φ mit ψ . Die vierte ziemlich kräftige Batterie Y ist es nun, welche den *Relaisstrom* liefert. Ich habe diesen Strom deshalb so genannt, weil er für den Fall, daß der Versuch beendigt werden soll, fortwährend durch den Elektromagnet des Relais R hindurchgeht und so den Strom von B dauernd schließt. In diesem Falle muß aber die Wippe W' so gestellt werden, daß w und π mit einander verbunden sind. Hat das Pendel P (dessen Faden natürlich ein feiner Metalldraht seyn muß) seine Gleichgewichtslage inne, berührt also seine Spitze die Quecksilberkuppe H , so geht der Strom der Batterie Z durch

$$(+Z) w \pi \varepsilon \varepsilon' \beta \eta E' \eta' p P H (-Z).$$

In diesem Falle wird der Anker von E'' angezogen und durch eine geeignete Vorrichtung (Fig. 11, Taf. III), welche

später genauer beschrieben wird, der *Relaisstrom* dauernd geschlossen. Er geht durch

$$(+Y) \nu \rho \sigma \nu' \beta \eta E \eta' (-Y).$$

Hat man vorher die Wippe *W* so gestellt, daß *f* und *g* mit einander in Verbindung sind, so geht nun der Strom der Batterie *B* durch

$$(+B) h g f a C (-A) (+A) b c M D r r' (-B).$$

Dieser Strom geht also durch das Chronoskop und dasselbe ist arretirt.

Es mag hierbei bemerkt werden, daß, obgleich dieser Strom nun auch durch *M* geht, der Anker dieses Apparates jedoch selten angezogen wird, wenn die Batterie *B* nicht gerade sehr kräftig ist. Man ist daher genöthigt, sich vorher geeignet darüber zu orientiren.

Ehe wir zur Beschreibung des Versuchs übergehen, wollen wir einzelne Apparate näher betrachten. Es sind in der separaten Zeichnung dieser Apparate die Hauptbuchstaben von Fig. 8 beibehalten, jedoch wurden auch mitunter neue Buchstaben eingeführt, wo es die Deutlichkeit der Beschreibung verlangte. Bezüglich der Anordnung der Drahtleitungen Fig. 8, welche auf einem Brette befestigt sind, möge die Bemerkung erlaubt seyn, daß es unschwer ist, daß Netz etwas zu concentriren, so daß dadurch bedeutend an Raum gespart wird. So kann man z. B. die Wippen *W* und *W'* sehr leicht durch eine einzige Doppelwippe ersetzen, indem man die Gruppe $\begin{smallmatrix} d, \\ e, g \end{smallmatrix}$ nicht neben $\begin{smallmatrix} \psi & \pi \\ q & w \end{smallmatrix}$, sondern etwa in der Weise:

$$\psi \pi$$

$$q w$$

$$d f$$

$$e g$$

setzt. Diefs kann man um so mehr, als aus der Beschreibung des Versuchs hervorgehen wird, daß *W* und *W'* immer gleichartig gelagert sind.

Die einzelnen Apparate.

Fig 9, Taf. III stellt den Unterbrecher des Uhrstromes

Commutator passend verwerthen kann. Derselbe vermittelt im geeigneten Augenblicke M mit rr' .

W stellt eine Wippe vor, welche mit der Poggendorff'schen Wippe äufsere Aehnlichkeit hat, und der Art construirt ist, daß wenn die Verbindung von d und e hergestellt ist, g und f unterbrochen sind. Zu Anfang des Versuches hat die Wippe diejenige Stellung, welche die Verbindung von d mit e bewerkstelligt.

Z ist eine verhältnißmäfsig starke Batterie, mit welcher das Quecksilbernäpfchen H (siehe Fig. 12, Taf. III) einerseits und das Relais R andererseits in Verbindung steht. Ein Draht p führt von dem Drehpunkte des Pendels zu dem Relais R . H hat eine solche Stellung, daß die Spitze des Pendels die Kuppe des Quecksilbernäpfchens in dem Augenblicke durchdringt, in welchem das Pendel seine größte Geschwindigkeit hat. Der Strom von Z , *Pendelstrom* genannt, nimmt seinen Weg durch

$$(+Z) \varphi \psi \beta \eta E' \eta' p PH (-Z).$$

W' ist eine zweite Wippe genau so, wie W construirt. Durch dieselbe werden φ und ψ mit einander in Verbindung gebracht, während gleichzeitig w und π unterbrochen sind und umgekehrt. Zu Anfang des Versuches verbindet die Wippe W' φ mit ψ . Die vierte ziemlich kräftige Batterie Y ist es nun, welche den *Relaisstrom* liefert. Ich habe diesen Strom deshalb so genannt, weil er für den Fall, daß der Versuch beendigt werden soll, fortwährend durch den Elektromagnet des Relais R hindurchgeht und so den Strom von B dauernd schließt. In diesem Falle muß aber die Wippe W' so gestellt werden, daß w und π mit einander verbunden sind. Hat das Pendel P (dessen Faden natürlich ein feiner Metalldraht seyn muß) seine Gleichgewichtslage inne, berührt also seine Spitze die Quecksilberkuppe H , so geht der Strom der Batterie Z durch

$$(+Z) w \pi \epsilon \epsilon' \beta \eta E' \eta' p PH (-Z).$$

In diesem Falle wird der Anker von E'' angezogen und durch eine geeignete Vorrichtung (Fig. 11, Taf. III), welche

später genauer beschrieben wird, der *Relaisstrom* dauernd geschlossen. Er geht durch

$$(+Y) \nu \rho \sigma \nu' \beta \eta E' \eta' (-Y).$$

Hat man vorher die Wippe *W* so gestellt, daß *f* und *g* mit einander in Verbindung sind, so geht nun der Strom der Batterie *B* durch

$$(+B) h g f a C (-A) (+A) b c M D r r' (-B).$$

Dieser Strom geht also durch das Chronoskop und dasselbe ist arretirt.

Es mag hierbei bemerkt werden, daß, obgleich dieser Strom nun auch durch *M* geht, der Anker dieses Apparates jedoch selten angezogen wird, wenn die Batterie *B* nicht gerade sehr kräftig ist. Man ist daher genöthigt, sich vorher geeignet darüber zu orientiren.

Ehe wir zur Beschreibung des Versuchs übergehen, wollen wir einzelne Apparate näher betrachten. Es sind in der separaten Zeichnung dieser Apparate die Hauptbuchstaben von Fig. 8 beibehalten, jedoch wurden auch mitunter neue Buchstaben eingeführt, wo es die Deutlichkeit der Beschreibung verlangte. Bezüglich der Anordnung der Drahtleitungen Fig. 8, welche auf einem Brette befestigt sind, möge die Bemerkung erlaubt seyn, daß es unschwer ist, daß Netz etwas zu concentriren, so daß dadurch bedeutend an Raum gespart wird. So kann man z. B. die Wippen *W* und *W'* sehr leicht durch eine einzige Doppelwippe ersetzen, indem man die Gruppe $\begin{smallmatrix} d, f \\ e, g \end{smallmatrix}$

nicht neben $\begin{smallmatrix} \psi \pi \\ \varphi w \end{smallmatrix}$, sondern etwa in der Weise:

$$\psi \pi$$

$$\varphi w$$

$$d f$$

$$e g$$

setzt. Dieß kann man um so mehr, als aus der Beschreibung des Versuchs hervorgehen wird, daß *W* und *W'* immer gleichartig gelagert sind.

Die einzelnen Apparate.

Fig 9, Taf. III stellt den Unterbrecher des Uhrstromes

vor. In der Axe $\alpha\alpha'$ bewegt sich der Eisenanker f mit einiger Reibung, so daß er leicht in jeder beliebigen Lage verharren kann. Eisenkern f und der starke Kupferdraht s , welcher an ersterem befestigt ist, sind durch die Axe $\alpha\alpha'$ im indifferenten Gleichgewicht aufgehängt. f wird nun zunächst so gestellt, daß das Ende von s in das Quecksilbernäpfchen q eintaucht. Sind nun n und n' mit einer Batterie in Verbindung gebracht, so geht ein Strom über $n'asqn$ etc.

Die Messingsäulchen l und l' stehen mit dem Elektromagnet E in Verbindung. Zu ihnen führen die Zuleitungsdrähte derjenigen Batterie, welche den Telegraphen in Bewegung setzt. Sobald nun ein Strom durch E geht, wird die vordere Hälfte des Eisenankers f niedergezogen, das Ende des Kupferdrahtes geht plötzlich aus q heraus, und der Uhrstrom ist unterbrochen.

Fig. 10 ist eine Wippe, $defg$ sind mit Quecksilber gefüllte Näpfchen, in welche Zuleitungsdrähte eintauchen, welche aus Fig. 8 leicht gesehen werden können. In das Holz des unteren Theils der Wippe sind Messingstäbchen α' und β' eingelassen, welche oben eine schwache Vertiefung haben, damit die Spitzen α und β , welche mit dem oberen Theil der Wippe verbunden sind, mit möglichster Sicherheit aufgesetzt werden können. Es ist selbstverständlich, daß der untere Theil der Wippe unmittelbar mit dem Brette Fig. 8 in Verbindung gebracht werden kann.

Fig. 11. Die Anfertigung dieses Apparates bietet die meisten Schwierigkeiten dar. Die Messingsäulchen ϵ und ϵ' stehen mit dem Elektromagnet E'' in Verbindung, unter dessen Einfluß der Eisenanker e beim Durchgang eines Stromes durch E'' niedergezogen wird. Mit dem Anker e ist ein mehrmals gebogener zweiarmiger Hebel ab verbunden, dessen Drehaxe sich in dem oberen Einschnitt des Messingsäulchen σ befindet. Das eine Ende b trägt einen kleinen Messingcylinder c , welcher oben eine kleine 0,5 Ctm. tiefe Oeffnung ρ zur Aufnahme von Quecksilber hat. Den Messingcylinder c kann man in einem weiteren Cylinder a

bequ
linde
punc
diese
von
Schr
E" a
Batt
Batt
imme
dure
sich
Leit
E
Mes
leich
wege
nüge
bilde
Pen
dure
der

verh
Uhr
C si
ist.
mit
 φ u
und
P g
D d
gang
strom
hind
des

bequem auf und ab bewegen. Eine senkrecht in den Cylinder a eingeschnittene Spalte ss' , welche in der Figur punctirt angedeutet ist, erlaubt dem Ende b des Hebels hb diese Bewegung mit auszuführen. An dem Berührungsort von b und c ist je ein Platinstreifchen aufgelöthet. Eine Schraube f reicht bis nahe an e , so daß, im Falle e von E'' absteht und andererseits v und v' mit den Polen einer Batterie in Verbindung gebracht sind, der Strom dieser Batterie unterbrochen ist. Sitzt jedoch e auf E'' auf, was immer der Fall seyn wird, wenn ein Strom durch E'' hindurchgeht, so kann ein Strom auf dem Wege $v m f e b \sigma v'$ sich bewegen. In welcher Weise $rr' \epsilon \epsilon'$ mit der übrigen Leitung in Verbindung sind, erhellt aus Fig. 8 zur Genüge.

Fig. 12 bildet den Vermittler des Pendelstromes. Ein Messingcylinder b läßt sich mit Hülfe der Schraube s leicht in einem anderen Messingcylinder a auf- und abbewegen; b ist schwach angebohrt zur Aufnahme einer genügenden Menge Quecksilber, welches bei H eine Kuppe bildet. Der Apparat wird so gestellt, daß die Spitze des Pendels in seiner Gleichgewichtslage gerade durch H hindurch geht; a ist mit dem Messingsäulchen — Z in leitender Verbindung.

Anstellung des Versuches.

Wir kehren zu Fig. 8 zurück. — Der Unterbrecher D verhindert den Durchgang des Telegraphenstromes. Der Uhrstrom ist geschlossen und die Zeiger des Chronoskop C sind arretirt, während das Uhrwerk selbst im Gange ist. Die Wippe W hat eine solche Stellung, daß d und e mit einander in Verbindung sind. W' dagegen verbindet φ und ψ . Das Pendel oscillirt auf dem Wege $\mu \mu'$ hin und her. In einem bestimmten Augenblicke, in welchem P gerade die Quecksilberkuppe H verlassen hat, wird bei D die Verbindung hergestellt. Bei dem nächsten Durchgang der Spitze von P durch H circulirt der *Telegraphenstrom*. Dieser, indem er durch den Elektromagnet E hindurchgeht, unterbricht den Uhrstrom und die Zeiger des Chronoskop C bewegen sich. Jede Schwingung des

Pendels wird nun durch den Telegraphen aufgezeichnet, während das Chronoskop hierdurch unberührt bleibt. Will man den Versuch abschließen, so verfährt man folgendermaßen. In einem bestimmten Augenblick, in welchem P, H verlassen hat und nach derselben Seite sich hinbewegt wie zu Anfang des Versuches, werden W und W' , welche vorher auf der Seite de resp. $\varphi\psi$ lagen, rasch auf die Seite fg resp. $\omega\pi$ gelegt. Kommt nunmehr die Pendelspitze bei H an, so geht der Pendelstrom durch

$$(+Z)\omega\pi\varepsilon\varepsilon'\beta\eta E'\eta'pPH(-Z).$$

In demselben Augenblicke wird jedoch auch der Eisenanker E'' Fig. 11 niedergezogen und Schraube f mit dem Quecksilbernäpfchen ϱ in Verbindung gebracht. Die Batterie Y sendet nun einen Strom auf dem Wege:

$$(+Y)\nu\rho\sigma\nu'\beta\eta E'\eta'(-Y).$$

Wir sehen, dieser Strom geht fortwährend durch E des Relais R , er schließt also auch den Telegraphenstrom fortwährend ab. Bei der nun veränderten Stellung der Wippe W nimmt der Telegraphenstrom aber folgenden Weg:

$$(+B)hgfaC(-A)(+A)bcMDrr'(-B).$$

Das Chronoskop ist arretirt.

Zum Gelingen des Versuches ist es unbedingt notwendig, daß die Batterien genau in der Weise aufgestellt werden, wie Fig. 8 vorschreibt. Geht nämlich der Relaisstrom in umgekehrter Richtung durch E' , so kann der von Z herrührende Strom den Magnetismus des E' so weit aufheben, daß das Relais R den Strom B nicht mehr abschließt. In diesem Falle ist der Versuch mißglückt, wenn nicht vorher schon die Stellung der Zeiger des Chronoskops notirt wurde, was zu Anfang und Ende des Versuches als zunächstliegende Aufgabe erscheint. Bei richtiger Anordnung der Batterien hat jedoch wegen der meist überwiegenden Stärke des Relaisstromes über den Pendelstrom der weitere Gang des Pendels gar keinen Einfluß auf den Abschluß des Stromes der Batterie B . Welchen

Einfluß
Strom
D
gung
nosko
Bestim
auszu
durch
tritt,
der j
selber
Schw
den,
bei d
deute
ter a

VII.
d

Ein
wenn
farbe
fragl
zu h
wie d
wend
stehe
ning
word
des
(2 u

Einfluß eine falsche Stellung der Batterie *A* auf den Strom der Batterie *B* hat, mag hier unerörtert bleiben.

Das vorliegende Verfahren zur Bestimmung der Schwingungsdauer eines Pendels ist soweit genau, als das Chronoskop zuverlässig ist. Wenn es sich um sehr genaue Bestimmungen handelt, so sind Pendel mit kleinen Linsen auszuschließen, da bei dem Durchgang der Pendelspitze durch Quecksilber eine Verzögerung der Bewegung eintritt, welche nicht unbeträchtlich ist und welche sich leider jeder Berechnung entzieht. So erhielt ich bei demselben Pendel (mit einer halblöthigen Linse) einmal eine Schwingungsdauer = 1,44, das andre Mal = 1,45 Sekunden, also eine Differenz = 0,01 Sek., welche zum Beispiel bei der Bestimmung der Erdbeschleunigung nicht unbedeutend ist. Diese Pendellinse sollte überhaupt nicht leichter als 1 Pfd. seyn.

VII. Ueber die Entstehung von farbigem Licht durch elective Reflexion; von H. Behrens,

Privatdocent in Kiel.

Eine Reihe merkwürdiger Erscheinungen wird erhalten, wenn man das von Körpern mit sogenannter Oberflächenfarbe reflectirte Licht der Spectralanalyse unterwirft. Die fraglichen Körper sind meistens nur in kleinen Krystallen zu haben; es muß dann statt des größeren Spectroskops, wie es der Chemiker benutzt, das Mikrospectroskop in Anwendung gezogen werden. Als solches ist für die nachstehenden Untersuchungen mit gutem Erfolg ein Browning'sches Taschenspectroskop *à vision directe* benutzt worden, das mittelst einer passenden Holzfassung statt des Oculars in den Tubus eines mit schwachem Objectiv (2 und 1 Ctm. Objectabstand) versehenen Mikroskops ein-

gesteckt wurde. Man stellt mit Benutzung des Oculars ein, vertauscht dieses mit dem vorher auf die Fraunhofer'schen Linien eingestellten Spectroskop und bringt durch kleine Verstellungen des Collimators und des Mikroskoptubus die möglichste Schärfe des Spectrums zu Wege. Weiteres hierüber in einer gleichzeitig an das N. Jahrb. f. Mineralogie eingesandten Abhandlung über das Spectrum des Edelopals. Der nächste Zweck bei der Publication dieser unvollständigen Arbeit ist: den Verf. durch die Güte von Collegen in den Besitz von Bruchstücken dieses seltenen und kostbaren Materials gelangen zu lassen, zu welchem die Phänomene der electiven Reflexion in der einfachsten und auffallendsten Gestalt auftreten. Die Juweliere führen nur bunte Varietäten, die sogenannten Harlequinopale, mit denen für den vorliegenden Zweck wenig zu machen ist; es sind hierfür Stücke von mindestens 2^{mm} Durchmesser erforderlich, die unter der Lupe möglichst nur *eine* Farbe in auffallendem Licht zeigen. Solcher Exemplare besitze ich nur zwei, einen grün leuchtenden Edelopal von Kremnitz und einen roth leuchtenden edlen Hydrophan von Dubnick. Das Farbenspiel geht nicht von allen Punkten in der Masse des Edelopals aus, sondern es ist, wie ich in einer durch Zeichnungen erläuterten ausführlichen Arbeit ¹⁾ gezeigt habe, an unregelmäßig geformte, in der glasartig gleichförmigen Grundmasse *regellos* eingebettete dünne Lamellen gebunden, und glaubte ich dasselbe, wie Andere vor mir, als Interferenzfarbe auffassen zu müssen. Wird der Spalt des Spectroskops auf eine solche im auffallenden Licht grün leuchtende Lamelle des Edelopals von Kremnitz (No. 1 der citirten Abhandl.) gerichtet, so kann es geschehen, daß das Spectrum des grünen Lichtes sich auf *eine einzige* schmale Linie reducirt, von einer Helligkeit, die an die Spectrallinien von Inductionsfunken erinnert. An den meisten Stellen des fraglichen Präparats wurden zwei, selten

1) Mikrosk. Unters. üb. d. Opale. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissenschaften zu Wien. Decbr. Heft 1871.

dreierlei, Ihre H. ein w. grüner. Die g. gen z. plaren vor, d. sproch matte größt der p. gen m. mung sprech vor A. Reflex zerleg. Prüft skops aus z. keit schlo schei opale keine Das bene lem noch Spec Licht mitä Wen Spec zu f Ung Po

drei, nur ein Mal vier glänzende Linien wahrgenommen. Ihre Breite ist ungleich, am größten ist die der blauen ein wenig größer als die von *H*, am geringsten die der grünen und gelbgrünen Linien, vergleichbar der von *E*. Die glänzenden Linien im Spectrum dieses Präparats liegen zwischen *D* und *G*, doch kommen in anderen Exemplaren (Hydrophan von Dubnik) rothe Spectrallinien, bei *C*, vor, die weniger scharf und schmal sind, als die eben besprochenen grünen. Die Spectrallinien erscheinen auf einem matten continuirlichen Spectrum, das man gewiß zum größten Theil auf Rechnung des an dem Deckglase, resp. der polirten Oberfläche des Opals reflectirten Lichtes bringen muß. Viele Spectrallinien zeigen Abnormitäten, Krümmungen, Knickungen, Verkürzungen, deren detaillirte Beschreibung hier zu weit führen würde. Hier kommt es vor Allem auf die Thatsache an, daß weißes Licht durch *Reflexion* an den spiegelnden Lamellen des Edelopals so zerlegt werden kann, daß homogenes Licht reflectirt wird. Prüft man das durchgegangene Licht mittelst des Spectroskops, so stellt sich sein Spectrum als complementär heraus zu dem Linienspectrum des reflectirten. Die Möglichkeit einer schwachen Absorption ist hierbei nicht ausgeschlossen, das Vorhandenseyn einer solchen ist sogar wahrscheinlich, weil alle in meinem Besitz befindlichen Edelopale ein wenig trübe sind; die Absorption ist jedenfalls keine locale, und somit im Spectrum nicht wahrzunehmen. Das Spectrum ist die genaue Umkehrung des oben beschriebenen. Wo auffallendes Licht eine helle Linie auf dunklem Grunde gab, giebt durchfallendes Licht eine dunkle, noch ein wenig schmalere und schärfere Linie auf hellem Spectralgrunde. Wo die hellen Linien des reflectirten Lichtes Abnormitäten zeigten, findet man dieselben Abnormitäten an den dunklen Linien des durchgelassenen Lichts. Wenn hie und da diese Wechselbeziehung zwischen dem Spectrum des reflectirten und des durchgegangenen Lichts zu fehlen scheint, so liegt die Ursache entweder in einer Ungleichheit der Incidenzwinkel des von oben und des von

unten kommenden Strahlenbündels, oder darin, daß mehrere spiegelnde Lamellen übereinanderliegen. Mit einiger Ausdauer im Drehen des Objecttisches, Verstellen des Spiegels und des Tubus habe ich allemal das complementäre Spectrum herausbringen können. Neigung des Präparats gegen die Mikroskopaxe (Drehung desselben um eine horizontale Axe) bewirkt nicht selten eine Verschiebung des Spectrums; so konnte einmal eine bei *C* gelegene Linie einerseits bis ans Gelb, anderseits bis ans Indigblau verschoben werden. Es wäre indess voreilig, aus wenigen unsichern Beobachtungen dieser Art auf eine Beziehung zwischen Incidenzwinkel und Reflexfarbe schließen zu wollen, da weiter unten anzuführende Beobachtungen an Eisenglimmer eine Beziehung zwischen der Dicke gewisser spiegelnder Lamellen und ihrer Oberflächenfarbe wahrscheinlich machen, und die zu dem eben erwähnten Versuch benutzte Vorrichtung kleine Verschiebungen des Präparats nicht ausschloß.

Die in dem Vorstehenden kurz dargelegten Beobachtungen sind nicht mit der Voraussetzung vereinbar, daß die Farben des Edelopals das Ergebniss von Interferenzen zweier Strahlen weißen Lichtes seyen, deren einer an der Vorderseite, deren anderer an der Hinterseite einer der dünnen Lamellen reflectirt wäre.

Von den zahlreichen Gründen, welche mich dahin führten diese, a. a. O. von mir selbst ausgeführte Annahme aufzugeben, mögen einige hier eine Stelle finden. Die Newton'schen Farben sind von sehr ungleicher Intensität, je nachdem man auffallendes oder durchfallendes Licht anwendet und zugleich sind die dunklen Linien im Spectrum der Farben des durchgegangenen Lichts so matt und so wenig scharf, daß man unter gewöhnlichen Verhältnissen Nichts davon wahrnimmt; nun sind zwar die Farben des Edelopals in durchgehendem Licht bei Weitem nicht so schön, als in reflectirtem, die Spectrallinien sind aber in beiden Fällen von gleicher Intensität, ja in durchgehendem Licht fast schärfer als in reflectirtem. Zu-

gleich
ein g
Verth
homo
Inter
zwei
feren
selber
Edelo
Farbe
Misch
seyn
Breit
Roth
ben
in ih
trums
E
ben
die
weiß
zielte
farbe
Wid
opal
setzt
schon
genar
tirten
liche
man
eine
mit A
Erste
sung
mäß
lick

gleich, und dieß ist von entscheidender Bedeutung, besteht ein großer Unterschied in der Form, der Anzahl und der Vertheilung der Linien. Durch Interferenz kann niemals homogenes Licht zu Stande kommen; das Spectrum von Interferenzfarben II. und III. Ordnung enthält einen bis zwei breite an den Rändern verwaschene Bänder, Interferenzfarben hoher Ordnungen geben Spectrallinien von derselben Schärfe und Schmalheit, wie es die Farben des Edelopals thun, aber dann ist ihre Zahl sehr groß, die Farbe eines Blättchens, das 10 Linien giebt, ist schon eine Mischfarbe, die nicht mehr von Weiß zu unterscheiden seyn dürfte, und sie sind mit regelmäßiger Zunahme der Breite und der Intervalle über das ganze Spectrum vom Roth bis zum äußersten Violet vertheilt, während die Farben des Edelopals eine geringe Anzahl relativ schmaler in ihrer Breite und Vertheilung *über einen Theil des Spectrums* regellos wechselnder Linien geben.

Es galt, um dem Wesen dieser eigenthümlichen Farben auf die Spur zu kommen, andere Körper zu finden, die ohne Betheiligung von Interferenz und Absorption weißes Licht farbig reflectiren, da Versuche, die dahin zielten, durch Lösung von Edelopalen in Kalilauge die farbegebenden Blättchen zu isoliren, an dem hartnäckigen Widerstande gescheitert waren, den der ungarische Edelopal in compacten Stücken diesem Lösungsmittel entgegensetzt, abweichend von vielen Halb- und Milhopalen, die schon von kalter Kalilauge stark angegriffen werden. Das genau complementare Verhältniß der Spectra des reflectirten und des durchgegangenen Lichts und der ungewöhnliche Glanz der Farben führte auf die Vermuthung, daß man es mit sogenannten Oberflächenfarben zu thun habe, eine Vermuthung, die sofort durch die ersten Versuche mit Anilinroth und mit Kaliumpermanganat bestätigt wurde. Erstere Substanz giebt, in concentrirter alkoholischer Lösung über eine erwärmte Glasplatte gegossen, einen gleichmäßig gelbgrün glänzenden Ueberzug, der mit Bequemlichkeit spectroscopisch untersucht werden kann. Das

Spectrum des durchgelassenen Lichts ist bekannt genug, es entspricht dem einer Lösung des Farbstoffes und besteht aus einer rothen Linie und einem matten blauen Bande; das Spectrum des reflectirten Lichtes ist, eine schwache Absorption im Blau abgerechnet, das Complement desselben, wir haben hier das umgekehrte Verhalten, wie bei den Opalfarben: helle Linien im durchgelassenen, dunkle Linien im reflectirten Licht. Ganz ähnlich verhält sich das Murexit und das Magnesiumplatincyänür, letzteres zeigt nur darin eine Abweichung, daß es das reflectirte Licht vollkommen polarisirt, der Art, daß seine Schwingungsebene der Hauptaxe parallel wird. Das Kaliumsesquicyanür polarisirt beide Strahlen total, die kupferrothe Reflexfarbe, deren continuirliches Spectrum von *B* bis *C* reicht, entspricht dem extraordinären, die schmutzig grüne transmittirte dem ordinären Strahl. Helle Linien im Spectrum der Reflexfarbe erhält man vom Kaliumpermanganat, von dem sich leider nicht, wie vom Fuchsin dichte gleichmäßige Ueberzüge auf Glas herstellen lassen die Beobachtung muß an dieser, wie an den meisten der hier in Frage kommenden Substanzen mit dem Mikrospectroskop gemacht werden. Die bronzeähnliche Reflexfarbe der Krystalle giebt ein mattes continuirliches Spectrum, auf dem fünf helle Linien stehen, die ziemlich gleichmäßig in dem Raum zwischen *C* und *F* vertheilt sind, das durchgelassene violette Licht giebt das Complement: ein gleichmäßig helles Spectrum mit fünf dunklen Linien zwischen *C* und *F*, unter denen eine starke Linie bei *D* die Umkehrung besonders leicht, selbst an den durchscheinenden Kanten dickerer Krystalle, zeigt. Von Polarisation zeigen die Farben des Kaliumpermanganats, auch hierin denen des Edelopals entsprechend, nur schwache Andeutungen; sie bleiben aber stets dieselben, man mag dickere oder ganz dünne Krystalle unter dem Spectroskop haben, es ändert sich hierbei nur die Intensität des durchgelassenen Lichts, in Folge einer vom Violett gegen das Roth fortschreitenden Absorption, nicht die Stellung der Spec-

trallin
stalle
versch
nur a
chen
an G
könn
lassen
und
wie
Blätt
tralli
an d
gleich
ciden
kom
jectt
und
Refle
trum
terer
ist,
der
trall

Täfe
dun
Blä
Ref
Vie
lass
dan
sey
im
En
dur
im

trallinien, auf die auch Neigung und Drehung der Krystalle keinen Einfluss hat. Große Farbenunterschiede an verschiedenen Krystallen derselben Substanz fanden sich nur an den im Carnallit von Staßfurt eingestreuten Täfelchen von Eisenglanz, die wenn nicht an Reinheit, so doch an Glanz ihrer Reflexfarben mit dem Edelopal wetteifern können. Sie geben Spectra mit hellen Linien in durchgelassenem, Spectra mit dunklen Linien in reflectirtem Licht, und ihre Spectrallinien sind fast eben so scharf gezogen, wie die der besten Edelopale. Neigung und Drehung der Blättchen hat keinen Einfluss auf die Stellung der Spectrallinien, sie ändert nur die Intensität derselben. Sollen an demselben Blättchen beide Spectra nacheinander mit gleicher Deutlichkeit gesehen werden, so müssen die Incidenzwinkel für das von unten und für das von oben kommende Licht gleich seyn, was an isolirt auf dem Objectträger liegenden Blättchen unschwer zu constatiren ist und beweist, daß man es in beiden Fällen mit electiver Reflexion zu thun hat, daß das Zustandekommen des Spectrums für das durchgehende Licht durch eine an der unteren Fläche der Täfelchen stattfindende Reflexion bedingt ist, eine Reflexion von derselben Art wie die, welche an der oberen Fläche die Reflexfarbe mit den dunklen Spectrallinien liefert.

Die dünnsten, in durchgelassenem Licht blaßgelben Täfelchen geben violette Reflexfarbe, deren Spectrum eine dunkle Linie bei *D* hat; andere auch noch recht dünne Blättchen erscheinen im durchgelassenen Licht roth, ihre Reflexfarbe ist Grün, mit einer dunklen Linie im Roth. Viele mittelstarke Exemplare geben sowohl im durchgelassenen als im reflectirten Licht Roth; die Farbe pflegt dann im durchgelassenen Licht blasser und unreiner zu seyn, stellenweise ins Gelbe und Grünliche übergehend; im Spectrum derselben wiegt das Roth vor, das violette Ende ist verkürzt, während das Spectrum der Reflexfarbe durchgängig glänzender erscheint und eine dunkle Linie im Grün aufweist. Es scheinen hier Absorption und elec-

tive Reflexion gegen einander zu wirken. Dicke Blättchen, deren Farbe im durchfallenden Licht ins Schwärzliche zieht, geben weißliche Reflexfarben mit complicirteren Spectren, in denen die Zahl der Linien bis auf 4 steigen kann. Niemals wurden am Eisenglanz Linien über *F* hinaus im Blau wahrgenommen, auch dann nicht, wenn zwei Blättchen über einander lagen. In diesem Fall kommt ein höchst sonderbares, räthselhaftes Spectrum zu Stande, wenn die Blättchen so gekreuzt sind, daß sie gleichzeitig Licht gegen den Spalt des Spectroskops spiegeln können. Man erhält alsdann ein Spectrum, das zwischen *B* und *E* von fünf bis sechs sehr scharfen und dunklen Linien in nahezu gleichen Abständen durchzogen ist, während man jenseits und diesseits der Kreuzungsstelle nur eine, gewöhnlich mattere Linie im Gesichtsfelde hat. Man könnte versucht seyn, an Interferenz zu denken, wenn nicht Unregelmäßigkeiten in den Intervallen der Linien vorkämen und wenn das Liniensystem nicht allemal im Blaugrün sein Ende hätte, während doch ein System von Interferenzlinien allemal sich über das ganze Spectrum erstrecken muß.

Die im Obigen besprochenen Körper haben die Eigenschaft mit einander gemein, daß sie weißes Licht durch Reflexion zerlegen können; es kommt an ihrer Oberfläche eine Sonderung der Farben dadurch zu Stande, daß dieselbe nicht Schwingungen von beliebiger Wellenlänge aufzunehmen vermag, indessen der Rest des Spectrums eindringt, um entweder unverändert, oder, durch hinzutretende elective Absorption noch weiter verkleinert, an der entgegengesetzten Fläche des Körpers wieder auszutreten. Ein solcher Körper kann farbig seyn, ohne Licht zu absorbiren, er giebt alsdann zwei Spectra, die genau complementar sind, und es scheint dieser Fall häufiger vorzukommen, als man vielleicht meinen sollte; er kann auch, wie schon angedeutet wurde, einen Theil des eingedrunge-
nen Lichtes absorbiren, wie z. B. der Eisenglimmer des Carnallits, er kann endlich den reflectirten oder den durchgehenden Theil des Spectrums oder beide polarisiren, wo-

durch
schei
den
umfa
theor
das
rech
hend
nigf
glim
dure
ganz

VII

In
ha
die
be
du
ze

st
H
L
ph
da
D
le
I

durch eine ziemliche Anzahl von Modificationen der Erscheinung gegeben ist. Die Mehrzahl derselben ist unter den oben abgehandelten Körpern schon vertreten, und eine umfassende Untersuchung würde wohl Beispiele für alle theoretisch möglichen Combinationen liefern. Leider ist das Material zu einer solchen Arbeit zum größten Theil recht selten und nur Wenigen zugänglich. Weiter gehende Untersuchungen werden vor allen Dingen die Mannigfaltigkeit der Reflexfarben des Edelopals und des Eisenglimmers ins Auge zu fassen haben; eine Eigenschaft, durch welche diese beiden Körper in optischer Beziehung ganz isolirt und räthselhaft dastehen.

VIII. *Beobachtungen über die Interferenz des Lichtes bei großen Gangunterschieden;*
von J. J. Müller.

(Aus d. Berichten d. K. Sächs. Gesellschaft. 1871.)

In meiner Mittheilung „über elastische Schwingungen“¹⁾ habe ich auf die Wichtigkeit der Frage hingewiesen, ob die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von der lebendigen Kraft der Schwingung abhängt. Zur Entscheidung dieser Frage schien mir die Methode der Interferenzen bei großen Gangunterschieden zweckmäßig.

Seither habe ich eine Reihe solcher Versuche angestellt. Die Interferenzen wurden entweder an zwei mit Hilfe eines Quecksilber-Niveaus passend einzustellende Linsen oder durch Reflexion an den beiden Ebenen eines planparallelen Glases erzeugt. Das angewendete Licht war das Licht eines im Bunsen'schen Brenner glühenden Dampfes oder einer leuchtenden Gasmenge in einer Geißler'schen Röhre. Prismatisch zerlegt, bildeten die Strah-

1) Siehe d. Ann. Bd. 140, S. 305.

len zunächst ein reines Spectrum auf einem Schirme; durch den Spalt des letzteren trat zunächst nur die eine Spectrallinie hindurch, welche die Interferenzen erzeugen sollte. Von ihr entwarf eine Linse ein reelles Bild auf der Hypothenusenfläche eines kleinen Reflexionsprismas, das sich im Brennpunkt einer über den Newton'schen Gläsern oder der planparallelen Glasplatte angebrachten Colimatorlinse befand. Zwischen der letzteren und den Interferenzgläsern war ein Fadenkreuz ausgespannt.

Die Zerlegung des Lichtes ermöglichte auch bei grossen Gangunterschieden Versuche mit relativ grossen Lichtstärken und führte so zur Beobachtung der Interferenzsysteme verschiedener Ordnung. Denkt man sich nämlich das Wellenintervall δ einer Spectrallinie in kleine Theile höherer Ordnung zerlegt, so bilden zwei solche Theilchen mit den Wellenlängen λ_1 und λ_2 eine resultirende Schwingung, deren Amplitude und Phase periodische Functionen des Weges sind. Die Periode dieser Functionen

$$\xi = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

wird nun für zwei unendlich benachbarte Theilchen unendlich gross. Die resultirende Bewegung aller Theilchen enthält also Functionen mit unendlich grossen Perioden, d. h. Amplitude und Phase der resultirenden Bewegung sind unperiodische Functionen des Weges.

Die nähere Discussion zeigt nun leicht, dafs, für alle Theilchen dieselbe Helligkeit vorausgesetzt, die Interferenzen immer verschwinden müssen, wenn die Distanz der Interferenzflächen die Phasendifferenz $\frac{1}{2}$ in zwei Theilchen des unteren Wellenzuges bei der Rückkunft an der oberen Fläche hervorruft, die um $\delta \left(\frac{1}{2}\right)^v$ von einander absteigen; dafs die Interferenzen dagegen ein Maximum der Deutlichkeit erreichen für Distanzen, wo die Phasendifferenz $\frac{1}{2}$ in zwei Theilchen auftritt, die um $\delta \left(\frac{3}{8}\right)^v$ von einander entfernt sind. Dabei kann v die ganze positive Zahlenreihe durchlaufen; mit jedem höheren Werth von v

wird aber die Zahl der zur Interferenz gelangenden Theilchen geringer. Da die Variation der Helligkeit in dem Wellenintervalle δ wesentliche Verschiedenheiten in diesem Verhalten nicht hervorruft, so ergiebt sich die Folgerung: die endliche Breite der Spectrallinien führt zu einem Alterniren der Interferenzen, deren jedes neue Erscheinen mit einer Abnahme der Deutlichkeit verknüpft ist.

Dies zeigt sich nun sehr leicht auf folgende Weise. Wurde bei einer Phasendifferenz von 10000 bis 20000 Undulationen die an dem Platindraht geschmolzene Perle des Salzes tiefer in den Saum der Flamme eingeschoben, so verminderte sich die Deutlichkeit der Fransen rasch und ging in ein völliges Verschwinden über. Bei noch tieferem Hineinschieben kamen die Fransen wieder zum Vorschein; sie gewannen zuerst an Deutlichkeit, ohne jedoch die früheren Differenzen zwischen maximaler und minimaler Helligkeit zu erreichen, verloren dann ihre Schärfe wieder und blieben auf immer aus. Bei dem Einschieben der Perle wird nämlich die Masse des glühenden Dampfes vermehrt und dadurch eine Verbreiterung der Spectrallinien erzeugt. Bei constantem Gangunterschiede muß aber eine solche Verbreiterung zu dem nämlichen Resultate führen, wie bei constanter Spectrallinie eine Vergrößerung des Abstandes der Interferenzflächen.

Mit den Veränderungen der Deutlichkeit war stets eine Verschiebung der Fransen verbunden; bei Vermehrung der Dampfmenge bewegten sich die Fransen im Sinne einer wachsenden Wellenlänge. Bei einer Phasendifferenz von 10000 Undulationen war diese Verschiebung für Natrium, Lithium und Thallium deutlich wahrzunehmen; sie betrug hier den halben Werth des Abstandes zweier Fransen. Bei 20000 Wellen Gangunterschied ist sie für Natrium noch auffallender zu beobachten; sie erreicht hier, entsprechend der Verdoppelung der Phasendifferenz, den vollen Abstand zweier Fransen. Dieser Werth ist äquivalent einer Aenderung der Wellenlänge um 0,00005 ihrer eigenen Größe.

Die Variation der Helligkeit bei constanter Dampfmenge ergab zwar, wie unten angeführt werden soll, ebenfalls Verschiebungen, allein viel kleinere als die eben angeführten. Daraus folgt, daß die beschriebene Verschiebung jedenfalls zum Theil durch das Hineinschieben der Perle erzeugt ist; und da wesentliche Temperaturunterschiede nicht vorhanden sind, so kann die Ursache nur in einer Vermehrung der glühenden Dampfmenge liegen. Bei der letzteren verbreitern sich nun die Spectrallinien nach beiden Seiten, daher kann die Verschiebung der Fransen nur auf einer Aenderung der mittleren Brechbarkeit beruhen. Die Helligkeitsvermehrung ist auf der weniger brechbaren Seite größer, d. h. die Spectrallinien des Natriums, Lithiums und Thalliums verbreitern sich bei Vermehrung der glühenden Dampfmenge stärker nach der weniger brechbaren Seite. Zu demselben Resultate ist auch Hr. Zöllner auf dem einfacheren prismatischen Wege für die weniger brechbare Natriumlinie gelangt. Außerdem steht es in Uebereinstimmung mit der von Hrn. Hennessey beim Sinken der Sonne beobachteten stärkeren Verbreiterung der atmosphärischen Linien des Sonnenspectrums nach der weniger brechbaren Seite hin.

Aus der Asymmetrie der Verbreiterung der Spectrallinien ergibt sich sofort eine wichtige Regel für die spectralanalytische Bestimmung der Geschwindigkeit der Gestirne. Ist die Lage der Mitte eines dunklen Spectralstreifens eine Function der Masse des absorbirenden Dampfes, so darf aus einer Aenderung derselben erst dann auf eine Bewegung der Lichtquelle geschlossen werden, wenn der Einfluß dieser Masse ausgeschlossen ist. Nun wird für verschiedene Spectrallinien dieser Einfluß quantitativ ein sehr verschiedener seyn, wenn er auch sehr wohl für alle qualitativ gleich ausfallen kann. Eine quantitative Uebereinstimmung muß aber immer die Bewegung der Lichtquelle haben. Rührt die Verschiebung von einer Bewegung der Lichtquelle her, so muß die Geschwindig-

keit der letzteren, aus der Verschiebung verschiedener Linien berechnet, die nämliche seyn.

Nach Hrn. Zöllner's Theorie der Abhängigkeit der Strahlenmission von der Dichtigkeit des glühenden Dampfes ist die stärkere Verbreiterung nur möglich nach der Seite hin, wo die größeren Werthe der Absorption liegen. Faßt man nun letztere als Resonanzphänomenen auf, so ergibt sich, daß die größeren Werthe nur dann auf die weniger brechbare Seite fallen, wenn eine Reibung der ponderablen Atome gegen die Aethertheilchen vorhanden ist. Bei der Aequivalenz zwischen Dichtigkeit und Dicke ist in dieser Hinsicht die nachgewiesene Uebereinstimmung der Richtung der stärkeren Verbreiterung für eine beträchtliche Anzahl von Spectrallinien bemerkenswerth. Sie würde auf die Existenz einer Reibung im Aether und damit auf die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts von der Amplitude schliessen lassen.

Bei der Entscheidung der Frage, ob die Wellenlänge sich mit der Amplitude ändere, benutzte ich zunächst ebenfalls das Licht glühender Dämpfe. Es war ersichtlich, daß die Dampfmenge während des Versuchs unverändert bleiben müsse. Ich variierte daher die Helligkeit durch absorbirende Plangläser. Die große Homogenität des Lichtes und die physiologische Empfindlichkeit des Auges empfahlen Natrium als Lichtquelle. Bei einer Phasendifferenz von angenähert 20000 Undulationen trat nun bei den Aenderungen der Helligkeit eine zwar kleine, aber doch sicher zu beobachtende Verschiebung der Fransen ein. Die Richtung der Verschiebung entsprach einer Vergrößerung der Wellenlänge bei Vermehrung der Helligkeit. Geschah diese Aenderung der Helligkeit im Verhältniß 1 : 3, so war die Verschiebung allerdings nur 0,1 des Abstandes zweier Fransen; geschah sie aber im Verhältniß 1 : 10 so erreichte die Verschiebung einen Werth von 0,2 bis 0,3 dieser Größe. Diese Resultate waren merklich dieselben, mochte der Gangunterschied in Luft oder in Kronglas erzeugt seyn.

In einer zweiten Versuchsreihe benutzte ich das Licht des glühenden Wasserstoffs in einer Geißler'schen Röhre. Mit Hülfe eines Rheostaten, welcher eine Nebenschließung zur primären Rolle des Rühmkorff bildete, konnte zunächst die Stärke des Inductionsstromes variirt werden. Dabei trat eine kleine Verschiebung der Fransen ein, die ganz gleich war derjenigen, welche bei der entsprechenden Variation der Helligkeit durch absorbirende Gläser erfolgte. Der Rühmkorff erlaubte eine solche Aenderung in dem Verhältniß von 1:3. Für die blaugrüne Linie H_{α} erreichte bei einer Phasendifferenz von näherungsweise 15000 Undulationen die Verschiebung eine Größe von 0,3; bei der rothen Linie H_{β} , die bei 25000 Undulationen noch sehr scharfe Fransen gab, überstieg sie 0,05 bis 0,1 des Abstandes zweier Fransen nicht,

Aus dem letzteren Versuche geht hervor, daß nicht etwa die Asymmetrie der Helligkeitscurve diese Verschiebung hervorgerufen hat. Den Einfluß der Verbreiterung des hellen Theils einer Franse durch die Vergrößerung der Lichtstärke habe ich durch die Beobachtung der Mitten der dunklen oder hellen Linien und eine Verschiebung durch die Brechung der Strahlen im absorbirenden Plan- glase, durch Einschalten des letzteren vor den Spalt des Collimators eliminirt. Da eine andere Fehlerquelle, so weit ersichtlich, nicht vorhanden war, so muß die Ursache der Verschiebung wohl in einer Aenderung der Wellenlänge bei Aenderung der Amplitude, d. h. einer Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei Aenderung der lebendigen Kraft der Schwingung liegen. Die Aenderung der Wellenlänge wächst dann nach den angeführten Beobachtungen mit der Aenderung der Amplitude; sie ist außerdem für die größeren Schwingungszahlen bedeutender. Für Natrium würde sie bei einer Helligkeitsveränderung im Verhältniß 1:3 den Werth 0,000005, bei einer Aenderung 1:10 dagegen den Werth 0,000010 haben. Eine Aenderung der Helligkeit im Verhältniß 1:3 würde in dem rothen Lichte des Wasserstoffs eine Aen-

derun
0,000

D
allerc
teres
zwise
die I
welc
Dieß
sche
ter
des
den
dies
zial-
in d
len

IX.
den
mo

S
ers
Au
su
nä
no
Ic

derung der Geschwindigkeit um 0,000004, in dem blauen 0,00002 erzeugen.

Die Kleinheit der beobachteten Verschiebungen fordert allerdings, ehe an eine nähere Darlegung der vielen interessanten Consequenzen eines solchen Zusammenhanges zwischen Amplitude und Wellenlänge zu denken ist, daß die Beobachtungen unter Verhältnissen angestellt werden, welche größere absolute Verschiebungen herbeiführen. Dieß scheint mir die Beobachtung der Fraunhofer'schen Interferenzen zweiter Klasse zu leisten, wenn, unter Anwendung zweier Oeffnungen, die beiden Hälften des ebenen Wellenzuges in verschiedener Entfernung von den Oeffnungen identisch geschwächt werden. Mit Hilfe dieser neuen Methode und des ihr verwandten Interferenzial-Refractors hoffe ich die wünschenswerthe Genauigkeit in den Messungen zu erzielen, welche den bisherigen Zahlen noch fehlt.

Leipzig, im Februar 1871.

IX. Beschreibung eines Verfahrens zur Messung der Vorzüge des binocularen Sehens gegen das monoculare, in Betreff sowohl der Helligkeit als Deutlichkeit; von Hrn. H. Valerius.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus dem *Bull. de l'acad. de Bruxelles*, T. XXXIV).

Seit langer Zeit weiß man, daß ein Gegenstand heller erscheint, wenn man ihn, statt eines Auges, mit beiden Augen betrachtet. Aber meines Wissens hat man nie versucht, das Verhältniß dieser Helligkeiten zu bestimmen, nämlich den Vorzug des binocularen Sehens über das monoculare, was Helligkeit der Bilder betrifft, festzustellen. Ich habe gesucht dieses Problem zu lösen, und glaube

dahin gelangt seyn mittelst eines Verfahrens, welches auf Anwendung des Foucault'schen Photometers gegründet ist.

Da ich die Beschreibung dieses Instruments in keinem der gebräuchlichen physikalischen Lehrbücher angetroffen habe, so glaube ich, um das Verständniß des Folgenden zu erleichtern, eine kurze Idee von demselben vorausschicken zu müssen.

Das Foucault'sche Photometer besteht aus einem hölzernen Kasten von der Gestalt eines 17 Ctm. langen geraden Perallelepipedons, dessen Grundflächen, die man vertikal stellt, 16 Ctm. Höhe gegen 14 Ctm. Breite haben. Die eine dieser Grundflächen ist um ein vertikales Scharnier beweglich, so daß man das Photometer öffnen kann, um die beiden Lichtquellen hineinzubringen, deren Intensitäten verglichen werden sollen. Die andere Grundfläche hat ein kreisrundes Loch von 5 Ctm. Durchmesser, verschlossen durch eine Scheibe von durchscheinendem Glase. Endlich befindet sich in der Axe der Büchse eine vertikale Scheidewand (Diaphragme) von ungefähr 2 Mm. dicker Pappe, welche man mittelst einer Nuthe und einer Schraube der durchscheinenden Scheibe näher oder ferner bringen kann. Die beiden Seiten dieser Scheidewand, so wie die Innenwände des Photometers sind mit schwarzem Tuch bekleidet, um jede Reflexion der Lichtstrahlen zu vermeiden.

Um nun einen Versuch zu machen, stellt man die beiden zu vergleichenden Lichter in einer selben Horizontalebene vor die offene Basis des Photometers dies- und jenseits der verlängerten Ebene der Scheidewand, in solchen Stellungen, daß der Schatten des einen die linke vertikale Halbscheibe des durchscheinenden Glases vollständig bedeckt und eben so der Schatten des anderen die rechte vertikale Halbscheibe. Diefß erreicht man leicht mittelst der Schraube, die zur Verschiebung der Scheidewand dient. In der That können, je nach der Lage der Lichtquellen und dem Abstände der Scheidewand von der Glasscheibe, drei Fälle eintreten. Entweder die beiden Schatten be-

rühren sich nach dem vertikalen Durchmesser der Scheibe, oder sie sind von einander getrennt durch einen mehr oder weniger breiten Vertikalstreifen, der bald schwarz, bald heller als die Schatten der Scheidewand ist. Im ersten Fall ist der Apparat regulirt, im zweiten muß man den Schirm entfernen, und im dritten der durchscheinenden Scheibe mehr oder weniger nähern.

Ist der Contact der beiden Schatten erreicht und sind die beiden Lichter in gehörigen Entfernungen, so erscheint die Glasscheibe in ihrer ganzen Ausdehnung gleichmäßig erleuchtet und die Intensitäten der beiden Lichtquellen verhalten sich zu einander wie die Quadrate der Abstände, welche sie von den entsprechenden Theilen der Scheibe trennen.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, daß das Foucault'sche Photometer nur eine Modification des Rumford'schen ist. Allein es ist empfindlicher, weil es den sehr wesentlichen Vortheil bietet, die Augen vor jedem fremden Licht zu schützen, welches ihr Urtheil über die beiden zu vergleichenden Intensitäten stören könnte.

Sehen wir nun, auf welche Weise ich das Foucault'sche Photometer benutzte, um das vorhin bezeichnete Problem zu lösen.

Als Lichtquellen benutzte ich zwei Kerzen oder zwei Gasbrenner, um möglichst identische Flammen zu erhalten, vor allem in Bezug auf Farbe. Ich stellte diese Flammen so, wie wenn es sich um den Vergleich ihrer Intensitäten handelte.

Um diesen Zweck mit möglichster Genauigkeit zu erreichen, fand ich, daß das beste Mittel darin besteht die durchscheinende Scheibe mit einem einzigen Auge zu betrachten durch ein gegen die Scheibe, die sich in dem Abstände des deutlichen Sehens befinden muß, rechtwinklig aufgestelltes Rohr. Hat man die Gleichheit der Helligkeit beider Halbscheiben für ein Auge erreicht, so wiederholt man den Versuch mit dem anderen Auge. Nicht selten entdeckt man einen kleinen Unterschied in der Hel-

ligkeit beider Scheibenhälften. Diesen berichtigt man durch eine geringe Verschiebung derjenigen Flamme, die zu viel Licht giebt; dann schreitet man zu einer neuen Verification mittelst des andern Auges und fährt so fort, bis keins der beiden Augen irgend einen Unterschied in der Helligkeit der beiden durchscheinenden Halbscheiben wahrzunehmen vermag.

Um hierauf zu bestimmen, wie sich die Helligkeit eines mit beiden Augen gesehenen Gegenstandes zu der desselben mit einem einzigen Auge betrachteten Gegenstandes verhält, bringt man im Innern einer prismatischen, inwendig geschwärzten Holzhöhre, an einer ihrer Seitenwände, einen verticalen, gleichfalls geschwärzten Holzschirm an, in solchem Abstände, daß er eine der verticalen Hälften der durchscheinenden Scheibe vollständig für das eine Auge des Beobachters verdeckt. Die von mir angewandte Röhre war 38 Centm lang, 11 Centm. breit und 7 Centm. hoch. Sie war rechtwinklig gegen die Scheibe des Photometers aufgestellt, etwa 1 Decimt. von ihm entfernt. Der Beobachter schaut durch die vor der Röhre befindliche Oeffnung, welche, um sich der Unbeweglichkeit des Kopfes während der Dauer des Versuches zu versichern, mit einer kleinen Tafel versehen ist, in deren Ausschnitt man die Nase hineinsteckt.

Wenn hierauf die beiden verticalen Halbscheiben gleiche Lichtmengen von den beiden Quellen erhalten, und man betrachtet sie durch die mit ihrem Schirm versehene Röhre, so erkennt man sogleich, daß diejenige Halbscheibe, die nur mit einem einzigen Auge gesehen wird, weniger hell als die andere erscheint. Allein man kann die Gleichheit zwischen den beiden Helligkeiten wieder herstellen, wenn man die Flamme, welche die bloß mit *einem* Auge gesehene Halbscheibe beleuchtet, dem Photometer bis zu einem zweckmäßigen Abstand nähert. Ist diese Gleichheit erreicht, so mißt man den nunmehrigen Abstand d' dieser Flamme von der Halbscheibe, welche sie beleuchtet. Kennt man überdies den ersten Abstand d dieser selben Flamme,

so h
der
beide
In d
die
und
stand
Rela
den
einzi
ben

I
Vers
schw
Nähe
ligke
sogle
unter
der
wäre
durch
der
spric

M
verfa
mein
um
succ

I
einig
Verf
bart
weich

1) M

9

d

I

Por

so hat man Alles, was man braucht, um das Verhältniß der Helligkeiten eines selben, successive mit einem und mit beiden Augen betrachteten Gegenstandes zu berechnen. In der That bezeichnet man mit i die Lichtmenge, welche die Flamme im Abstände d auf die Halbscheibe sendet, und mit J diejenige, welche sie bei dem kleineren Abstände d' ausschießt, so hat man zwischen J und i die Relation $J : i = d^2 : d'^2$ und folglich wird, weil die mit beiden Augen gesehene Lichtmenge i gleich ist der mit einem einzigen Auge gesehenen J , das gesuchte Verhältniß gegeben seyn durch den Bruch $d^2 : d'^2$.

Da die Intensität des Lichts während der Dauer eines Versuchs zuweilen zwischen sehr beträchtlichen Gränzen schwanken kann, so muß man immer, nachdem man durch Näherung einer der Flammen Gleichgewicht in der Helligkeit beider Halbscheiben hergestellt hat, diese Flamme sogleich wieder in den ersten Abstand d zurückversetzen und untersuchen, ob ihre Intensität noch dieselbe sey, wie die der ersteren, die unbeweglich bleibt. Wenn das nicht wäre, müßte man in dem Verhältniß $d^2 : d'^2$ den Abstand d durch einen neuen d'' ersetzen, welchem die Gleichheit der aus den beiden Quellen entsandten Lichtmengen entspricht.

Man sieht, daß das eben auseinandergesetzte Messungsverfahren auf demselben Proceß beruht, wie das, welches mein gelehrter College Hr. Prof. Docq angewandt hat, um die Intensitäten eines selben Tons zu messen, den man successiv mit beiden Ohren und mit einem hört¹⁾.

Ich schliesse diese Arbeit mit Angabe der Resultate einiger Versuche, die ich nach dem oben beschriebenen Verfahren angestellt habe. Mein Präparator Hr. Th. Schubart hat diese Versuche wiederholt und seine Resultate weichen kaum von den meinigen ab.

- 1) *Recherches physico-physiologiques sur la fonction collective de deux organes de l'appareil auditif, par A. J. Docq, professeur à l'université de Louvain; Mém. couronnés de l'Acad. roy. de Belgique, T. XXXIV, 1867 — 1870.*

Erste Versuchsreihe mit den Flammen zweier Stearinkerzen.

Abstand der Kerze rechter Hand von der Halbscheibe rechter Hand	Zweiter Abstand	Verhältniß zwischen beiden Helligkeiten
100 Ctm.	93 Ctm.	1,15
75 "	71 "	1,11
62 "	53 "	1,14
41 "	38 "	1,16

Zweite Versuchsreihe mit zwei Gasflammen, gespeist aus einem gabelförmigen Rohr.

Abstand der Flamme rechter Hand von der Halbscheibe rechter Hand	Zweiter Abstand	Verhältniß zwischen beiden Helligkeiten
100 Ctm.	94 Ctm.	1,13
75 "	71 "	1,11
62 "	57,5 "	1,16
41 "	47,5 "	1,18

Folgerungen.

Die vorstehenden Resultate zeigen unter sich nicht die Uebereinstimmung, die ich erwartet hatte; allein ich muß bemerken, daß die Versuche außerordentlich anstrengend und viel schwieriger sind, als man wohl denkt.

Ueberdies führen sie, wie alle gewöhnlichen photometrischen Messungen, zu keiner großen Genauigkeit.

Wie dem auch sey, ich hätte gewünscht, sie von verschiedenen Personen wiederholt zu sehen. Unglücklicherweise war mir dieß bisher nicht möglich, allein in der Erwartung, daß ich noch gutwillige Experimentatoren finden werde, glaube ich, daß man folgende zwei Schlüsse aus ihnen ziehen kann:

1. Das Verhältniß der Helligkeiten eines selben, successive mit beiden und mit einem Auge betrachteten Ge-

genstandes scheint beinahe unabhängig von dem absoluten Werth der Beleuchtung zu seyn.

2. Dießs Verhältniß scheint für schwache Lichter wie die der gewöhnlichen Kerzen oder Gasflammen nicht über 1,15 hinaus zu gehen.

Ich muß schließlicb bemerken, daß Hr. Docq (a. a. O.) für das analoge Verhältniß beim Gehörorgan den Werth 2,7 gefunden hat. Ich weiß nicht, wovon ein so großer Unterschied zwischen zwei Verhältnissen, die man a priori für gleich halten würde, herzuleiten sey. Ich muß mich begnügen, die Aufmerksamkeit der Experimentatoren auf diese sonderbare Eigenthümlichkeit hingeleitet zu haben.

Z u s a t z.

Seit der Abfassung meiner Notiz habe ich bemerkt, daß mein linkes Auge etwas weniger empfindlich ist als mein rechtes. Ich bin folgendermaßen auf dießs Resultat gekommen, welches mich nicht wenig in Erstaunen setzte, weil ich bis dahin niemals Zweifel an der Gleichheit der Kraft meiner beiden Augen gehegt hatte.

In seiner *physiologischen Optik*, Leipzig 1866, S. 767 beschreibt Hr. Helmholtz folgenden Versuch.

Man schreibe auf ein Blatt weißen Papiers nebeneinander die beiden Buchstaben *A* und *B*, und in einem gewissen Abstände davon, 3 oder 4 Ctm. z. B., die beiden Buchstaben *B* und *C*, auch dicht an einander, wie die beiden vorhergehenden. Hierauf betrachte man mit beiden Augen die erhaltene Figur

A B

B C

so daß sich die Bilder von *B* überdecken und man ein Bild von der Form sieht:

A B C

Wenn dießs erreicht ist, sieht man *B* mit beiden Augen, *A* mit dem linken Auge und *C* mit dem rechten. Das weiße Feld, welches den Buchstaben *B* begränzt, erscheint heller als die weißen Felder ringsum *A* und *C*. Bei mir scheint das Weiß zwischen den Schenkeln des Buchsta-

ben A merklich weniger hell zu seyn als das Weiß, welches den mit dem rechten Auge gesehenen Buchstaben *C* umgiebt.

Ich erwähne dieser Eigenthümlichkeit, welche sich wahrscheinlich auch bei anderen Personen findet, weil die in meiner Notiz angeführten Versuche sämmtlich so angestellt wurden, daß mittelst eines Schirms dem rechten Auge die vertikale rechte Hälfte der durchscheinenden Scheibe des Photometers verdeckt war. Hätte ich umgekehrt operirt, würde ich wahrscheinlich zu einem etwas kleineren Werth für das Verhältniß der Helligkeiten eines selben, successiv mit beiden und mit einem Auge betrachteten Gegenstandes gelangt seyn.

Ich muß noch bemerken, daß der oben erwähnte Versuch des Hrn. Helmholtz mir geeignet scheint das Verhältniß zwischen den Helligkeiten eines selben, successiv mit dem rechten und dem linken Auge betrachteten Gegenstandes zu bestimmen. Zu dem Ende würde es hinreichen, ihn mittelst eines Photometers zu wiederholen, das zwei bewegliche Schirme hätte und dessen durchscheinende Platte nicht, wie im Foucault'schen Photometer kreisrund wäre, sondern rectangulär, getheilt durch die beiden beweglichen Scheidewände in drei Zellen. Die beiden Zellen rechts und links von den Scheidewänden müßten einander und einem Viertel der Fläche des Rechtecks der durchscheinenden Platte gleich seyn, und die mittlere, zwischen den beiden Scheidewänden liegende Zelle gleich der Hälfte dieser Fläche.

Man müßte den Buchstaben *A* auf die Zelle links vom Beobachter schreiben, die beiden Buchstaben *B*, in gehörigem Abstände von einander, auf die mittlere Zelle, und den Buchstaben *C* auf die Zelle rechts vom Beobachter.

Nachdem die drei Zellen der durchscheinenden Platte durch drei, aus den drei Armen eines selben Rohrs hervorkommende Gasflammen gleich stark beleuchtet worden, müßte man, wie vorhin, die beiden Buchstaben *B* sich überdecken lassen, dann entweder die Flamme, welche die Zelle des Buchstabens *A* beleuchtet, oder die, welche die

Zelle von *C* erhellt, oder beide Flammen zugleich so weit nähern, daß diese Buchstaben eben so hell wie der mit beiden Augen gesehene Buchstabe *B* erschienen. Auf diese Weise erhielt man die Verhältnisse der Helligkeiten eines selben, mit beiden Augen, und successive mit dem linken und dem rechten Auge gesehenen Gegenstandes.

Das Photometer, von dem ich so eben eine Idee gegeben, und das ich in Kurzem zu prüfen hoffe, scheint mir noch anderer interessanter Anwendungen fähig, die aber schon jetzt hier auszuführen voreilig wäre.

X. *Ausgezeichnete Licht-Entwickelungen beim Schleifen harter Steinarten; von Dr. Jacob Nöggerath.*

Bekannt ist, daß eine Anzahl von Mineralien und Gesteinen durch Friction, insbesondere in der Dunkelheit, durch Aneinanderreiben phosphoresciren; namentlich ist dieses bei harten Kieselgesteinen der Fall, so beim Bergkrystall, Quarz, Chalcedon usw. Dieses Phänomen findet sowohl in der atmosphärischen Luft, als unter Wasser statt. Nur die Oberfläche der Steine scheint dabei zu phosphoresciren. Seit vielen Jahren ist mir aber bekannt, daß solche Gesteine bei sehr starker Friction, wie sie nur durch eine entsprechende Maschinerie hervorgebracht werden kann, durch und durch prachtvoll mit rothem Lichte leuchtend und gleichzeitig durchsichtig werden. Dieses geschieht beim Schleifen derselben in den Achatschleifereien zu und bei Oberstein und Idar im Oldenburgischen Fürstenthum Birkenfeld an der Nahe. Es ist dieses von keinem Schriftsteller über die Achat-Industrie jener Gegend ausdrücklich erwähnt. Der alte Naturforscher Colini, welcher alle Vorrichtungen und Manipulationen bei

dem dortigen Achatschleifen, wie sie noch heut zu Tage unabgeändert bestehen, mit großer Genauigkeit schon vor einem Jahrhundert beschrieben hat, bemerkt nur im Allgemeinen, daß das Schleifen der Achate auf dem rasch sich drehenden Schleifsteine „Feuer und Funken“ hervorbringe.

Bei einer jüngst zu bergmännischem Zwecke gemachten Reise nach Oberstein und Idar habe ich einige Beobachtungen über diese Erscheinungen gemacht, welche ich hier mittheile.

Die Schleifsteine liegen an einem Wasserlauf, welcher ein unterschlächtiges Wasserrad betreibt, dessen Axe in diese Stube reicht, und hier durch Vermittelung zweier Kammräder eine horizontale Welle bewegt, an welcher sich vier oder fünf Schleifsteine befinden, welche vertical von oben nach unten rotiren. Ueber jedem Schleifstein ist ein Gerinne in der Weise angebracht, daß ein fließender kleiner Wasserstrom sich über den rotirenden Schleifstein und zwischen diesem und dem zu schleifenden Stein ergießt.

Die Schleifsteine bestehen aus einem sehr festen feinkörnigen Sandstein aus der Formation des bunten, und werden in der benachbarten rheinischen Pfalz gewonnen. Sie müssen durchaus fehlerfrei seyn, ohne Sprünge, Thonzellen und dergleichen, da sie sonst bei der schnellen Rotation dem Zerspringen leicht unterworfen sind. Man hat viele Beispiele und selbst aus späterer Zeit, daß Schleifsteine, welche unbemerkt gebliebene Fehler hatten, bei der Rotation zersprangen und in Stücken auseinander geflogen sind, Arbeiter getödtet und große Zerstörungen im Arbeitsraum angerichtet, selbst das Dach- und Mauerwerk der Schleiferei zertrümmert haben. Die Schleifsteine haben 5 bis 5½ Fuß Durchmesser und sind auf der Schleifbahn 14 Zoll dick. Die Geschwindigkeit ihrer Umdrehung ist durchschnittlich dreimal in der Secunde, also 180mal in der Minute, somit 10,800mal in der Stunde. Die Schleifbahn legt daher an dem wider dieselbe gehaltenen Schleif-

object in der Stunde eine Strecke von 169646 bis 186613 Fufs oder etwa 7 bis 8 geographische Meilen zurück.

Der Schleifer verrichtet das Schleifen der Steine in liegender Stellung, er liegt mit dem Bauche und zum Theil mit der Brust auf einem halb- cylinderförmig ausgehöhlten genau nach dem Schleifstein etwas schräg aufgerichteten Schemel, die Füfse nach hinten ausgestreckt und die Fußsohlen gegen einen auf dem Boden befestigten Balken gelehnt. In dieser Lage drückt er den zu schleifenden Stein mit beiden Händen fest gegen die Bahn des Schleifsteins. Mit etwas aufgerichtetem Kopfe kann er dabei auf das Aufliegen des Schleifobjects auf dem Schleifstein sehen und die ganze Operation zweckmäfsig verrichten. Durch diese Lage gewinnt der Schleifer die nöthige Kraft das Schleifobject stark gegen den Schleifstein zu drücken. Da die Muskelkraft der Arbeiter dadurch sehr angestrengt wird, so geschieht das Schleifen mit Unterbrechungen, so dafs mit den Arbeitsstunden gleichlange Ruhestunden wechseln, in welchem sich die Arbeiter meist mit dem vorbereitenden Zuschlagen der Achatsteine beschäftigen.

Einer oder zwei Schleifsteine jeder Schleiferei sind auf der Bahn mit mehreren Cannelirungen und rundstabartigen Erhöhungen von verschiedener Breite versehen, zum Schleifen von gerundeten und vertieften Gegenständen. Uebrigens darf auch die Schleifbahn nicht ganz glatt seyn; von Zeit zu Zeit werden von Neuem schwache Narben darauf eingehauen ¹⁾).

Die weitere Bearbeitung der Achatsteine, nämlich das Aushöhlen von Schalen und dergl., das Bohren, Färben,

1) Für meinen Zweck mag diese kurze Schilderung der Vorrichtung und des Verfahrens zum Schleifen der Steine genügen. Sehr genau ist dieses aber beschrieben und durch Abbildungen erläutert in Collini *Journal d'un voyage qui contient différentes observations minéralogiques particulièrement sur les agates et le basalte etc.* Mannheim 1776, davon existirt auch eine gute deutsche Uebersetzung von J. S. Schröter. Mannheim 1777.

Poliren usw. unterlasse ich zu schildern, da diese Manipulationen meinen Zweck nicht berühren.

Meine Versuche über die Lichterscheinungen beim Schleifen verschiedener Steinarten habe ich am hellen Tage um die Mittagszeit bei einer Luft-Temperatur von etwa 14° R. angestellt. Es stand mir dazu nur ungefähr eine Stunde Zeit zu Gebote, und zu meinen Versuchen konnte ich nur wenige Steinarten benutzen, welche gerade zur Hand waren.

Die Phänomene, welche ich beobachtete, sind wesentlich zweierlei Art, die ich von einander unterscheiden muß. Sofort wie ein Stein von beiläufig Quarzhärte an den umlaufenden Schleifstein gedrückt wird, entwickelt sich zwischen dem schleifenden Stein und dem Schleifstein ein starkes rothes Licht, welches zugleich um das Schleifobject in einem schmalen Streifen ausstrahlt und viele Funken von sich ausgehen läßt. Bei allen harten Steinen war diese Erscheinung gleichartig.

Das andere Phänomen tritt mit jenem gleichzeitig, aber nur bei durchscheinenden und durchsichtigen Steinen ein, nicht bei völlig undurchsichtigen. Die Steine von der ersten Beschaffenheit leuchten prachtvoll roth, mit einem Stich in's Gelbliche. Sie sehen meist wie rothglühendes Eisen aus, und es hat wirklich das Ansehen, als müßte der Schleifer, der sie in den Händen hält, dieselben stark verbrennen. Alle versuchten Steine, auch die völlig undurchsichtigen, wurden beim Schleifen warm, jedoch nur in einem mäßigen Grade, nach dem Gefühl in der Hand, glaubte ich die Zunahme der Temperatur auf 10 bis 12° R. schätzen zu können.

Die Steine, welche ich in dieser Weise versucht habe, waren folgende:

Chalcedon von gelblich grauer Farbe, ein wenig durchscheinend, von Uruguay in Südamerika; ein zwei Zoll dickes Stück wurde prachtvoll feuerroth und dabei durchsichtig.

Chalcedon von weißer Farbe und milchig durchschei-

nend, angeblich aus dem Orient, verhielt sich wie beim vorigen Versuch.

Chalcedon von röthlicher Farbe, durchscheinend, von Idar gab dasselbe Resultat.

Chrysopras aus Schlesien, ein dickes, sehr wenig an den Kanten durchscheinendes Stück von blasgrüner Farbe, als Schmuckstein kaum brauchbar, gab wenig rothes Licht.

Bergkrystall, farblos, vollkommen durchsichtig, aus Brasilien. Die Lichterscheinung war sehr prachtvoll, aber die feuerrothe Farbe gegen die obigen Versuche mehr gemildert, fast rosenroth.

Bergkrystall, rauchgrau, durchsichtig (sogenannter Rauchtöpas) aus den schweizer Alpen. Ziemlich das vorige Resultat, nur etwas weniger schön.

Carneol, von schöner rother Farbe, stark durchscheinend, aus Indien, gab das prachtvollste rothe Licht, da sich die Farbe desselben mit der Naturfarbe des Carneols sättigte.

Amethyst, Krystalle, stark durchscheinend, von Idar. Das Licht war bläuviolett, indem auch hier die schöne violblaue Farbe des Steins mit der feuerrothen des Lichts sich mischte, schön durchsichtig.

Von ganz undurchsichtigen Steinen wurden geprüft: rother Achatjaspis von Idar, schwarzer Lydit mit dünnen weißen Quarzstreifen (Geschiebe), künstlich schwarz gefärbter Chalcedon von Uruguay¹⁾, undurchsichtigen Heliotrop aus Indien und zuletzt noch unverwitterter Melaphyr vom Bahnhof Oberstein. In allen diesen Steinen war kein Licht bemerkbar, nur das Licht auf der Schleiffläche blieb constant.

Es verdient erwähnt zu werden, daß J. H. Pl. Heinrich in seinem wortreichen Buche über Phosphorescenz²⁾

1) Ueber die künstliche Färbung giebt Auskunt eine Abhandlung von mir: „Die Kunst Onyx, Carneole, Chalcedone und andere verwandte Steinarten zu färben, zur Erläuterung einer Stelle des *Plinius Secundus*“ in Karsten und v. Dechen, Archiv für Mineralogie, Geographie, Bergbau und Hüttenkunde. 22. Bd. S. 262 ff.

2) J. H. Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz der Körper unter allen Umständen untersucht und erläutert. Nürnberg 1820. S. 510ff.

ähnliche Beobachtungen mit sehr viel geringern Hilfsmitteln gemacht hat. Zu seinen Versuchen, welche alle im dunkeln Raum angestellt sind, wendete er einen gewöhnlichen Schleifstein an von $14\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, welcher mit der Hand zweimal in der Sekunde gedreht wurde; es legte also der Schleifstein an dem daran gedrückten Schleifobject in der Sekunde nur eine Strecke zurück, von 7 Fuß 7 Zoll, während diese Strecke bei den Achatschleifereien 47 Fuß 1 Zoll bis 51 Fuß 10 Zoll beträgt. Er brachte damit schon Onyx, Carneol, Chalcedon, Bergkrystall usw. zum Leuchten mit ferrothem Licht. Er erwähnt aber nicht, ob das Leuchten nur an der Oberfläche oder auch im Innern der Steine statt gefunden habe, und eben so wenig, daß sie beim Schleifen durchsichtig erscheinen. Dagegen sagt er, daß das Licht nicht so hell sey, wie bei dem Reiben zweier gleichnamiger Steine aufeinander. Das von ihm erzielte Licht kann daher nur sehr geringe gewesen seyn. Er führt aber daneben auch noch an, daß um den Umfang des Schleifsteins ein leuchtender Bogen sich gezogen habe. Dieses habe ich nicht gesehen, und ist vielleicht nur im Dunkeln zu beobachten.

Fragt man nach den Grundursachen des Phänomens der Erleuchtung auf der Schleiffläche, so können diese wohl keine anderen seyn, als die Combination von Friction und Elektricitäts-Entwicklung, wovon die Temperatur-Erhöhung des sich reibenden Steines eine nothwendige Folge ist. Der rothe Hof um den schleifenden Stein und das Funksprühen kann nur von den erleuchteten Steinstücken herrühren, welche sich beim Schleifen von dem Schleifobject und dem Schleifstein abreiben.

Das zweite Phänomen des prachtvoll ferroth erleuchteten Steins scheint eine bloße Folge der Lichtdurchstrahlung von der Berührungsfläche des zu schleifenden Steins und des Schleifsteins zu seyn, obgleich durchsichtige und bloß durchscheinende Steine von 5 bis 6 Zoll Länge ganz gleichförmig das ferrothe Licht verbreiten. Daher ist auch kein Licht in den völlig opaken Steinen zu bewirken.

Ich war nicht in der Lage nähere Untersuchungen anstellen zu können. Es wäre bei meinen Versuchen von physikalischer Seite noch sehr Vieles zu sagen, zunächst möchten mit den Steinen unmittelbar nach dem Schleifen elektroskopische Versuche, so wie Prüfungen ihrer Temperaturzunahme anzustellen seyn, auch wäre die Spectralanalyse des Lichts von Wichtigkeit, endlich wären meine Untersuchungen noch durch solche mit vielen andern Steinarten zu vervollständigen.

Meine Versuche bei dieser Publication gehen wesentlich dahin, auf die ausgezeichnete Gelegenheit aufmerksam zu machen, welche die zahlreichen Achatschleifereien von Oberstein und Idar für die in Rede stehenden Zwecke darbieten, und die Physiker zu weiteren Untersuchungen an diesen Localitäten aufzufordern. Weis ich doch nicht, ob mir in meinem 86. Lebensjahre beschieden ist, meine Versuche an Ort und Stelle selbst vervollständigen zu können.

XI. *Ueber das Löthen von platinirten Gläsern; von Dr. W. C. Röntgen.*

Als ich vor einiger Zeit mit einer kleinen Lötharbeit beschäftigt war, entstand bei mir die Frage, ob wohl das Loth auf dem dünnen Platinüberzug der besonders bei den König'schen Apparaten angewendeten Platinspiegel fließen und haften würde. Ich erhielt beim Versuch ein günstiges Resultat und möchte im Folgenden das Verfahren mittheilen, welches sich nach einigen Versuchen als das günstigste herausstellte. Das Platinglas wird, nachdem es gut gereinigt ist, ein wenig erwärmt, um ein Springen beim Löthen zu verhüten; sofort wird dasselbe mit dem Flufsmittel (ich gebrauchte Chlorzink) bestrichen

und nun mit dem Löthkolben verzinnt. Dabei ist zu vermeiden, daß der Löthkolben den Platinüberzug zu viel berühre, weil sich derselbe sonst leicht mit dem Zink zu stark legirt und in Folge dessen von der Glasfläche verschwindet. Nachdem das Glas verzinnt ist, ist es fertig um mit jedem Metall zusammen gelöthet zu werden.

Bekanntermassen haftet ein solcher Platinüberzug un-
gemein fest am Glase und es gelingt wirklich nicht, ein
gut angelöthetes Stück Metall abzureißen ohne zugleich
das Glas zu zerstören. Es ist somit durch die beschrie-
bene Methode ein Mittel gegeben, um Glas mit Metall
oder Glastheilen auf eine sehr dauerhafte Weise zu ver-
binden und das Verfahren wird in manchen Fällen dem
gebräuchlichen Kitten mit Siegelack, Mennige oder Gyps
vorzuziehen seyn, besonders da wo derartige Verbindungs-
stücke mit der Bedingung eines luft- oder wasserdichten
Verschlusses verhältnißmäßig hohen Temperaturen aus-
gesetzt werden müssen. Ich überzeugte mich z. B. daß ein
mehrere quadr. Ctm. großes Platinspiegelchen, welches
als Fensterchen auf ein dünnes Metallblech gelöthet war,
unbeschadet in siedendes Wasser gebracht werden konnte.

Um nun das Platin von den vom Loth freigehaltenen
Stellen zu entfernen, wie es z. B. bei dem erwähnten
Fenster wünschenswerth seyn mag, wende ich einen zu-
fällig gefundenen Kunstgriff an. Benetzt man nämlich ein
Stück Filtrirpapier mit einem Tropfen verdünnter Flufs-
säure, so läßt sich mit demselben das Platin, ähnlich wie
anhaftender Staub, durch einen einzelnen Strich vom Glase
entfernen, und zwar ohne sichtbare Beschädigung der po-
lirten Oberfläche.

Da die platinirten Gläser nicht im mindesten von Sal-
peter- oder Schwefelsäure angegriffen werden, versuchte
ich dieselben zu einer Construction von galvanischen Ele-
menten zu verwenden; indessen erwies sich die Ausführung
als weniger brauchbar, weil der Widerstand solcher Ele-
mente sehr bedeutend ist. In einzelnen Fällen könnte
man jedoch solche Platinspiegel als Electroden benutzen.

D
vorg
seitig
Fabr
die
und
S
versi
daß
Silbe
derg
hafte
in d
spieg
Einb
pera
schic
wurd
S. 4
trati
verg
selb
aber
mit
S
XII
W
D
len
scha

Das in ziemlich großer Menge in hiesiger Sammlung vorgefundene Material besteht zum größten Theil aus einseitig geschliffenem Glase und ist wahrscheinlich in der Fabrik zu Vailly sur Aisne verfertigt; einen Bericht über die Fabrication findet man *Comptes Rendus* 1870, S. 72 und Dingler's Journ. 195, S. 464.

Schließlich versuchte ich, ob auch auf nassem Wege versilberte Gläser zum Löthen verwendbar wären; ich fand, daß dieses nur der Fall ist, wenn dieselben, nachdem das Silber eingebrannt war, mit einer dünnen galvanisch niedergeschlagenen Kupferschicht überzogen wurden; indessen haftet das Silber, und also auch das Loth durchaus nicht in dem Maasse am Glase wie das Platin bei den Platinspiegeln und das Vorbereiten der Gläser, besonders das Einbrennen des Silbers, welches nicht bei zu hoher Temperatur geschehen darf, erfordert einige Uebung und Geschicklichkeit. Die angewendete Versilberungsflüssigkeit wurde nach der Petit-Jean'schen Angabe (diese Ann. 129 S. 46) verfertigt, mit dem Unterschiede, daß die Concentration verdreifacht wurde.

Aehnlich wie diese präparirten Gläser verhalten sich vergoldete oder versilberte Porzellangegenstände, wie dieselben öfters im Handel vorkommen; selbstverständlich aber nur solche, bei welchen diese Verzierungen nicht mit einer Glasur bedeckt sind.

Strassburg, Aug. 1873.

XII. *Wirkung des Lichts auf den elektrischen Widerstand des Selens; vom Lieutenant Sale.*

(Proceed of the Roy. Soc. Vol. XXI. p. 283).

Da es neuerlich zur Kenntniss gebracht ist, daß das Selen im krystallinischen Zustande die merkwürdige Eigenschaft zeigt, ein Leitvermögen zu besitzen, welches sich

mit dem Grade des auf ihn einwirkenden Lichtes verändert, so wurden zur fernerer Erläuterung dieses Gegenstandes die folgenden Versuche angestellt.

Versuch I. — Eine Stange krystallisirten Selens, annähernd $1'', 5 \times 0'', 5 \times 0'', 05$ messend, wurde an den Enden mit Poldrähnen von Platin versehen. Darauf wurde sie in eine Büchse eingeschlossen, die einen Schieber hatte, um nach Belieben Licht hinein zu lassen und abzuhalten. Nun wurde, bei geschlossenem Schieber, der Widerstand des Selens mit einem Galvanometer (*high-resistance galvanometer*) und einer Wheatstone'schen Brücke gemessen, mittels Drahtgewinde, die 10000000 Ohms zu messen im Stande waren. Die Batterie bestand aus zwei Daniell'schen Zellen.

Die Messung geschah an einem trüben, bewölkten Tage und in einem Zimmer von gleichbleibender Temperatur.

Nachdem der Widerstand sorgfältig abgeglichen worden, wurde der Schieber der Büchse aufgezogen. Augenblicklich sank der Widerstand des Selens bedeutend, wie es sich aus der raschen Bewegung des Lichtpunkts auf der Galvanometerskala erwies.

Versuch II. — Der Uebergang von Finsterniß zu dem Lichte eines gewöhnlichen Gasbrenners gab (unter obigen Umständen) nur ein schwaches und eben wahrnehmbares Sinken des Widerstandes.

Versuch III. — Hierauf wurde die Selenstange an einem sehr hellen, wolkenlosen Tage im Sonnenspectrum untersucht. Die Umstände waren wie zuvor, nur wurden 10 Daniell'sche Zellen angewandt.

Da das diffuse Tageslicht nicht abgehalten werden konnte, so wurde der Versuch im dunkelsten Theil eines gewöhnlichen Zimmers gemacht und das Spectrum dem Tageslicht hinzugefügt.

Die Widerstände wurden in jedem einzelnen Fall sehr sorgfältig abgeglichen. Die Resultate waren folgende:

Widerstand	
im Dunklen	330000
" Violett	279000
" Roth	255700
" Orange	277000
" Grün	278000
" Blau und Indigo	279000
" Centrum des Roth	255000
am äußern Rand d. Roth, rothe Seite	220000
in d. dunkl. Strahlen frei von Roth	228000
im diffusen Tageslicht	270000
" Dunklen, unmittelbar nach der Bestrah-	
lung (Widerstand steigend)	310000

Die Anzeigen waren sehr deutlich. Die Selenstange war so empfindlich für die Wirkung des Spectrums, daß eine kleine Bewegung des Prismas eine entsprechende Bewegung des Lichtflecks auf der Galvanometerskale hervorbrachte.

Zu bemerken ist, daß bei diesem Versuch das Reflexionsgalvanometer auf einem schweren, vom Fußboden des Observatoriums isolirten Pfeiler von Mauerwerk stand und daß Batterie, Seleniumstange und Widerstandsrollen sich in einem anderen Zimmer befanden, verbunden durch lange und sorgfältig isolirte Leiter mit dem Galvanometer.

Versuch IV. — Das diffuse Licht wurde durch Schirme möglichst abgehalten und der Widerstand wiederum im Sonnenspectrum abgeglichen. Die Umstände waren wie im letzten Fall.

Widerstand des Selens

im Roth	240000
eben ausseits des Roth	240700
im Blau	270000
im diffusen Licht wie es durch die Schirme	
drang,	290000
Licht durch den Schieber fortgenommen	
(Widerstand steigend)	310000

Versuch V. — Das Selen wurde nun dem Spectrum

des elektrischen Lichts in einem dunklen Raume ausgesetzt. Die Wirkung war schwach. Als jedoch eine stärkere Batteriekraft zum Abgleichen angewandt wurde, war es möglich das Schwingen des Lichtflecks zu messen, wenn das Selen plötzlich der Wirkung des Lichtes ausgesetzt ward. Der Maximizeffect wurde im Roth oder gerade am Rande desselben erhalten; die violetten und blauen Strahlen gaben kaum irgend eine Wirkung.

Versuch VI. — Das Selen wurde dem vollen Sonnenlicht ausgesetzt. Der Widerstand sank ungeheuer und augenblicklich. Beim Abgleichen fand sich, daß er etwas mehr als die Hälfte von dem im dunkeln betrug.

Folgendes waren die allgemeinen Resultate dieser Versuche.

1) Das Selen ändert seinen Widerstand bedeutend, wenn es dem Licht ausgesetzt wird.

2) Dieser Effect wird nicht von den aktinischen Strahlen hervorgebracht, sondern ist ein Maximum im Roth oder ausseits desselben, an einem Ort, der nahe zusammenfällt mit dem Maximum der Wärmestrahlen.

3) Die Veränderlichkeit des Widerstands rührt sicherlich nicht von einer Temperaturveränderung in der Selenstange her.

4) Der Effect der Lichtwirkung ist fast instantan, allein bei Fortnahme des Lichts ist die Rückkehr zu dem normalen Widerstand nicht so rasch.

Man sieht, daß die Lichtstrahlen, übereinstimmend mit den Wärmestrahlen von hoher Intensität, die Fähigkeit besitzen, instantan und ohne Temperaturveränderung die moleculare Beschaffenheit des Selens abzuändern ¹⁾.

- 1) Wiewohl der Verfasser ausdrücklich versichert (ohne jedoch einen Beweis dafür beizubringen), daß die von ihm beobachtete Erscheinung keine Wärmewirkung sey, so muß ich doch daran erinnern, daß nach Hittorf's Versuchen (diese Annal. 1851, Bd. 84, S. 219) die bloße Wärme ebenfalls die elektrische Leitungsfähigkeit des kristallinischen Selens (das amorphe ist bekanntlich ein Isolator) erhöht. Es lenkte schon bei 17° die Nadel des mit einem Grove'schen Element verbundenen Galvanometers 20° ab, und diese Ablenkung stieg beim Erwärmen bis 210° C. auf 80°. Würde dieß so fort dauern, sagt Hittorf, so würde unser Körper bei der Glühhitze fast wie die gewöhnlichen Metalle leiten. Allein nach der Aufnahme der latenten Wärme bei 217° geht die Nadel plötzlich auf 20° zurück. P.